

IEF-3 Report 2009

Grundlagenforschung für die Anwendung

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung
Brennstoffzellen (IEF-3)

IEF-3 Report 2009

Grundlagenforschung für die Anwendung

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 27

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-554-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2009

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 27

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-554-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Vorwort	4
1 Investitionen zum Ausbau der Forschungsinfrastruktur	7
1.1 Physikochemisches Brennstoffzellenlabor: Neue Wege zur Auflösung von Strukturwirkungsbeziehungen komplexer Schichtsysteme.....	8
1.2 Komponenten- und Systemtestlabor: Umfangreiche Möglichkeiten zur Untersuchung der Betriebscharakteristiken von Komponenten und Systemen der Brenngaserzeugung.....	18
1.3 Forschungs- und Entwicklungstechnikum für neue Fertigungstechniken: Beschichten und Assemblieren unter industrienahen Bedingungen	22
2 Aus- und Weiterbildung	35
2.1 Ausbildung an Hochschulen	36
2.2 Weiterbildungs- und Informationsveranstaltungen	40
2.3 Schulungsunterlagen.....	44
2.4 Schulungsanlagen	45
3 Wissenschaftlich-Technische Berichte	47
3.1 Schwerpunktthema Direktmethanol-Brennstoffzellen.....	48
3.2 Schwerpunktthema Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen ..	75
3.3 Schwerpunktthema Festoxid- Brennstoffzellen	87
3.4 Schwerpunktthema Brenngaserzeugungssysteme	111
3.5 Querschnittsthema Verfahrens- und Systemanalyse	126
3.6 Querschnittsthema Analytik.....	135
3.7 Querschnittsthema Qualitätsmanagement	144
4 Ausgewählte FuE-Projekte	149
4.1 RuNPEM – Auf dem Weg zu einer DMFC mit homogener Medienverteilung	150
4.2 Beiträge zur Steigerung der Zuverlässigkeit - Die SOFC im Dauertest....	157
4.3 Nutzung von Mineralölprodukten in Brennstoffzellen – Die Entschwefelung von Mitteldestillaten.....	163
4.4 CO ₂ -freie Nutzung fossiler Energieträger – Verfahrensoptimierte Einbindung der CO ₂ -Abtrennung in den Kraftwerksprozess.....	171
5 Ausblick auf zukünftige FuE-Vorhaben	185
5.1 Zukünftige FuE-Arbeiten des IEF-3 im Rahmen der zweiten Phase der programmorientierten Förderung der HGF	186
6 Zahlen, Daten und Fakten	203
6.1 Das Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)	204

6.2	Abteilungskompetenz im Überblick	206
6.3	Publikationen, Technologietransfer und Ressourcen	210
6.4	Gremienarbeiten.....	212
6.5	Beiträge zu Messen und Ausstellungen	214
6.6	Anfahrtsbeschreibung.....	217
6.7	Abkürzungsverzeichnis.....	220

Vorwort

Die Jahre 2007 und 2008 sind durch erhebliche Ausweitungen der Laborkapazität in qualitativer Hinsicht gekennzeichnet gewesen. Das der Analytik und damit der strategischen Stärkung der IEF-3-Aktivitäten im Grundlagenbereich gewidmete Brennstoffzellenlabor konnte kurz vor Weihnachten 2008 in Betrieb genommen werden, nachdem es auch überraschend gut gelungen war, qualifiziertes Personal in einem eigentlich engen Arbeitsmarkt zu gewinnen. Die Laboraktivitäten konzentrieren sich zu dieser Zeit auf die sogenannte Strukturwirkungsbeziehung, worunter wir die Mechanismenaufklärung in elektrochemisch aktiven und katalytischen Strukturen von Membranelektrodeneinheiten für Brennstoffzellen und in katalytischen Strukturen für die Reformierung verstehen. Der dreidimensionale Aufbau der Schichten mit ihren verschiedenen Komponenten und deren detaillierter Funktion steht dabei im Fokus der Untersuchungen. Bei den weichen Materialien, die bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen Verwendung finden, gewinnt neben der eigentlichen Analytik - wie der Rasterelektronenmikroskopie - die Vorbereitung der Proben eine besondere Bedeutung, der bei der Ausstattung Rechnung getragen wurde. Das Brennstoffzellenlabor soll auch die experimentelle Basis zur Verifikation von Rechenmodellen für Elektrodenschichten liefern. Damit soll es gelingen, die experimentelle Plattform für die Modellierung über die bereits existente Verifikation für Brennstoffzellen im technischen Maßstab hinaus in den Grundlagenbereich auszuweiten. Das Brennstoffzellenlabor wurde durch eine Ausbauinvestition der HGF ermöglicht, der an dieser Stelle dazu gedankt sei.

Sehr eng verknüpft damit ist allerdings auch die technische Seite der Herstellung der Membranelektrodeneinheiten, die reproduzierbar nur auf größeren Anlagen durchgeführt werden kann. Nach mehrjähriger Erfahrung mit einer teilautomatisierten Beschichtungsanlage ist es 2007 gelungen, Drittmittel für ein Fertigungstechnikum zu akquirieren und dies 2008 aufzubauen. Es bietet die Möglichkeit, Gasdiffusionselektroden auf unterschiedliche Weise zu fertigen, Direktbeschichtungen von Brennstoffzellenmembranen herzustellen und spezielle Aufbauten von Elektrodenschichten zur Verifikation der Modellierung durchzuführen. Diese gute technische Ausrüstung in der Präparation soll zusammen mit dem Brennstoffzellenlabor die gezielte Aufklärung der Struktur-Wirkungsbeziehung ermöglichen. Für die finanzielle Förderung des Herstelltechnikums sei dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie besonders gedankt.

Durch die guten Langzeitergebnisse bei der Reformierung ist ein Um- und Ausbau der Tankinfrastruktur für Mitteldestillate 2007 notwendig geworden. Diese wurde 2008 aufgebaut und kann voraussichtlich im ersten Quartal 2009 in Betrieb genommen werden. Damit sollen nicht nur Langzeitversuche mit gleichbleibender Kraftstoffqualität über größere Lagermengen, sondern auch grundlegende Versuche mit unterschiedlichen Kraftstoffarten, wie biomassebasierten Bio-to-Liquid (BtL) Kraftstoffen, durch die Lagermöglichkeit für insgesamt acht Kraftstoffqualitäten ermöglicht werden.

Die Reformertechnologie wird derzeit an ein mittelständisches Unternehmen im Rahmen eines Projektes des Wirtschaftsministeriums des Landes Nordrhein-Westfalen übertragen. Das Unternehmen hat eine besondere Stärke in der Herstellung komplexer Blech- und Schweißkonstruktionen. Durch den Übergang auf Blechbauweise können nicht nur die

Fertigungskosten gesenkt, sondern auch die technischen Eigenschaften des Reformers im dynamischen Betrieb weiter verbessert werden.

Ein signifikanter Durchbruch ist in der Entschwefelung flüssiger Kraftstoffe erfolgt. Hier ist es gelungen, zwei Verfahren zu identifizieren, die es ermöglichen, Kerosin in kleinen dezentralen Anlagen energieeffizient auf den heute an Tankstellen für Diesel zulässigen Grenzwert 10 ppm S zu entschwefeln. Diese vielversprechenden Ansätze sollen systemtechnisch ausgebaut werden.

Nach mehrjährigen erfolgversprechenden Vorarbeiten in kleinerem Rahmen wurde 2008 eine neue Abteilung für die Hochtemperaturpolymer-Brennstoffzelle eingerichtet und ausgebaut. Zentrales Ziel ist es dabei, Stacks für Bordstromversorgungen zu entwickeln, die mit Reformat betreiben werden sollen.

In der SOFC wurden erstmals Stacks bis zu 10.000 Stunden erfolgreich bei geringer Alterung betrieben und eine neuartige Beschichtung des IEF-1 zeigte in einem Test über 3.500 Stunden keine nachweisbare Alterung mehr.

Besonders erfreulich zu lesen war gegen Ende des Jahres ein Artikel in der Presse, der die Grundlagenarbeit in der Direktmethanol-Brennstoffzelle würdigte. Direkt nach der Princeton University hat das Forschungszentrum Jülich im Citation Index mit durchschnittlich über 13 Zitierungen pro Artikel den deutschen Spitzenplatz in der Energieforschung belegt. Dieses Ergebnis wurde von dem Institut für Photovoltaik sowie dem Institut für Brennstoffzellen mit dem Arbeitsbereich DMFC getragen und zeigt in beiden Fällen, wie fruchtbar die gute Kombination von grundlegender und angewandter Forschung ist.

Nach einem Jahr mit weitreichenden Um- und Ausbauten sehen wir 2009 als einem Jahr des Aufbruchs zu neuen Forschungsfeldern entgegen. Dieser Prozess soll insbesondere durch eine pro-aktive Konsolidierung der geschaffenen neuen Einrichtungen unterstützt werden.



Jülich, im April 2009





1

Ausbau

Investitionen zum Ausbau der Forschungs- infrastruktur

- Physikochemisches Brennstoffzellenlabor: Neue Wege zur Auflösung von Struktur-wirkungsbeziehungen komplexer Schicht-systeme
- Komponenten- und Systemtestlabor: Umfangreiche Möglichkeiten zur Untersuchung der Betriebscharakteristiken von Fuel Processing-Komponenten und Systemen
- Forschungs- und Entwicklungstechnikum für neue Fertigungstechniken: Beschichten und Assemblieren unter industrienahen Bedingungen

1.1 Physikochemisches Brennstoffzellenlabor: Neue Wege zur Auflösung von Strukturwirkungsbeziehungen komplexer Schichtsysteme

1.1.1 Ausgangslage und Zielsetzung

Trotz näher rückender Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnologie z.B. in Nischenmärkten besteht in jüngster Zeit wieder verstärkter Bedarf an grundlegender, mechanismenorientierter Forschung. Dabei haben analytische Methoden, bedingt durch signifikante Verbesserungen hinsichtlich Auflösungsvermögen oder Variabilität, verstärkt an Bedeutung gewonnen.

Genau diese Stoßrichtung wird mit den apparativen Möglichkeiten des neuen, über eine HGF-Investitionsmaßnahme finanzierten physikochemischen Brennstoffzellenlabors verfolgt. Es ist dabei hauptsächlich auf die Erfordernisse der Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) und der Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC) ausgerichtet. Im Berichtszeitraum wurde ein neuer Gebäudekomplex für das Analytiklabor errichtet und ein Großteil der benötigten Geräte hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit für die Entwicklung obiger Brennstoffzellentypen bewertet, ausgewählt und beschafft.

Inhalt der Analysearbeiten ist die Untersuchung der Strukturen und physikochemischen Eigenschaften von Funktionsschichten sowie die orts aufgelöste Charakterisierung von Brennstoffzellenkomponenten für DMFCs, HT-PEFCs und Reformer. Für eine Visualisierung der Mikrostruktur von Niedertemperatur-Brennstoffzellenkomponenten ist unter anderem eine artefaktfreie Probenpräparation von fragilen, feuchten Polymeren unabdingbar. Die Forschungsschwerpunkte sind:

- Aufklärung der Struktur-Wirkungsbeziehung von Brennstoffzellenkomponenten
- Aufklärung der Alterungsmechanismen von DMFCs sowie HT-PEFCs
- Untersuchung der Sauerstoffreduktion an HT-PEFC-Kathoden

Ziel ist es, ein tieferes, grundlegendes Verständnis der physikalisch-chemischen Abläufe in Brennstoffzellenkomponenten zu entwickeln, um daraus Maßnahmen zur Steigerung der Leistungsfähigkeit und Verringerung der Alterung abzuleiten.

1.1.2 Leistungsbeschreibung der installierten Einrichtungen

Zentrales Gerät für die Visualisierung der zum Teil in den Nanometer-Maßstab reichenden Strukturen ist ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) der Firma Zeiss mit angeschlossener Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) der Firma Oxford Instruments. Das Zeiss Ultra plus bietet neben dem bekannt herausragenden Auflösungsvermögen eine hohe Variabilität der zu untersuchenden Materialien.

Letzteres wird erreicht durch ein innovatives Gasinjektionssystem zur Vermeidung von Aufladungen nicht leitender Proben (Charge-Compensation-System). Hierbei wird Stickstoff über eine Gasinjektionsnadel direkt und lokal begrenzt auf die Probe geleitet. Dies beeinträchtigt das Vakuum in der Probenkammer nur marginal, so dass auch unter Einsatz des Aufladungs-Kompensationssystems die für die Höchstauflösung unverzichtbaren In-Lense Detektoren uneingeschränkt genutzt werden können.

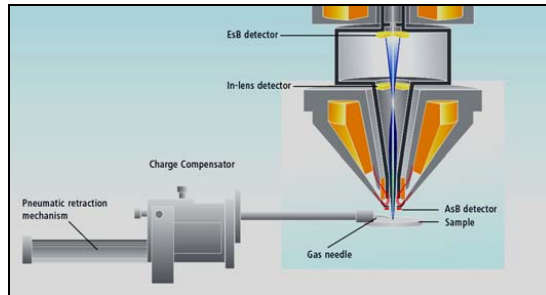


Abb. 1: Zeiss Ultra plus Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop und Prinzipskizze des Aufladungs-Kompensationssystems

Zur Visualisierung geeigneter Probenmaterialien wurden mehrere komplementäre Präparationsmethoden evaluiert und die benötigten Geräte angeschafft. Für klassische „metallographische“ Präparation zur Herstellung von Querschliffen z.B. kompletter Membran-Elektroden-Einheiten stehen folgende Geräte des Herstellers Struers zur Verfügung:

- | | |
|---|----------------------------|
| – Präzisionstrennmaschine (Abb. 2) | Accutom 50 |
| – Vakuum-Imprägniergerät | Epovac |
| – Heißeinbettmaschine | CitoPress-1 |
| – Handschleifmaschine | LaboPol-2 |
| – Automatisierte Schleif- und Poliermaschine (Abb. 2) | TegraPol-21 + TegraForce-5 |



Abb. 2: Struers Accutom 50 Präzisionstrennmaschine (links) und Struers TegraSystem Schleif- und Poliersystem (rechts) zur Probenpräparation

Zur Untersuchung von „freistehenden“ Membranen oder auch Membranen mit aufgetragenen Katalysatorschichten können Dünnschnitte mittels Ultramikrotomie hergestellt werden. Prinzipiell sind solche Ultra-Dünnschnitte für Untersuchungen mittels der Transmissions-Elektronenmikroskopie geeignet, im IEF-3 werden diese jedoch zunächst mittels Licht- und

Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Besonderer Vorteil dieser Methode ist das geringe Anregungsvolumen bei EDX-Messungen, was zu einer sehr guten lateralen Auflösung führt.

Eine weitere innovative Probenvorbereitungstechnik ist die Ionenstrahl-Präparation (Abb. 3) zur Herstellung reproduzierbarer, spiegelblanker Querschliffe von MEAs. Dazu wurde ein Cross Section Polisher der Firma Jeol angeschafft. Hiermit lassen sich Querschliffe von heterogenen Schichtsystemen jeglicher Rauigkeit und Porosität oder stark unterschiedlicher Härte der Materialien erstellen. Aufgrund des relativ niedrigen Strahlstroms des Argon-Ionenstrahls kann eine Schädigung der Probenoberfläche nahezu vollständig unterdrückt werden. Weiterhin lassen sich mit dieser Technik relativ große Proben präparieren, dazu sind allerdings lange Prozesszeiten notwendig.



Abb. 3: Jeol Cross Section Polisher Ionenstrahl-Präparationssystem

Der verstärkte Einsatz orts aufgelöster Messungen im Analyselabor ist deshalb von Bedeutung, da eine inhomogene Medienverteilung in Brennstoffzellenstacks eine ungleichmäßige Stromverteilung hervorruft. Diese vermindert nicht nur die Stackleistung, sondern kann aufgrund lokal hoher Strombelastungen zu einer starken Degradation von Zell- und Stackbereichen bis hin zum Ausfall des kompletten Systems führen. Ortsaufgelöste Methoden bieten die Möglichkeit, lokale Effekte wie Stromdichte, Impedanz und Temperatur in operando zu untersuchen. Auf Basis dieser Ergebnisse lassen sich günstige Kennfelder, Materialparameter und Designs identifizieren, die eine homogene Medienverteilung in den Brennstoffzellenstacks und damit höhere Leistungen und geringere Degradationsraten ermöglichen. Durch Kombination dieser Methoden mit extern verfügbaren in operando Methoden, wie zum Beispiel der Neutronenradiographie zur Bestimmung der Wasser- und Gasverteilung, die in enger Kooperation mit dem Helmholtzzentrum Berlin (HZB) durchgeführt wird (Kapitel 4.1), lässt sich der Erkenntnisgewinn weiter steigern.

Die im Brennstoffzellenlabor zur Verfügung stehenden orts aufgelösten Methoden sind die Segmentierte Zellentechnologie (Segmented Cell Technology, SCT), die Magnetotomographie (Magnetotomography, MT) und die orts aufgelöste Massenspektrometrie (Spatially Resolved Mass Spectrometry, SRMS).

Die SCT ist eine elektrochemische Methode, bei der die Strom- und Impedanzverteilung über die aktive Fläche einer PEM-Brennstoffzelle gemessen werden kann. Die Methode basiert auf einer Platinentechnologie mit aktiver Kompensationsschaltung und wurde vom Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe (ISEA) der RWTH Aachen im Rahmen einer Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich entwickelt. Das Verfahren zeichnet sich durch ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis und einen großen Frequenzbereich aus. Dies ermöglicht neben der orts aufgelösten Bestimmung von Stromdichten auch die Messung lokaler Impedanzen. Ein 4-fach-Multiplexer (ISEA 'EISplex') in Kombination mit dem Galvanostaten ISEA 'EISMeter' lässt die schnelle Messung von bis zu 56 Segmenten zu. Temperatursensoren auf der Adapterplatine ermöglichen auch die Bestimmung der Temperaturverteilung über die Zellfläche. Die SCT ist variabel in Bezug auf das Design der Testzelle und der Strömungsverteilerplatten. Bis jetzt wurden orts aufgelöste Messungen mit SCT an Testzellen mit Elektrodenflächen von 3 cm² bis 18 cm² durchgeführt. Bereits in diesem Jahr sollen aber auch Stack-MEAs mit einer Elektrodenfläche von 320 cm² untersucht werden. Abb. 4 zeigt die SCT-Messapparatur und beispielhaft eine der verwendeten Testzellen.



Abb. 4: Messapparatur (links) und Testzelle (rechts) für die orts aufgelöste Messung von Stromdichten und Impedanzen (SCT)

Die Magnetotomographie ist eine in der Entwicklung befindliche, nicht-invasive Technik, um die Stromdichteverteilung in einer Brennstoffzelle zu messen. Die Methode basiert auf Messungen des äußeren Magnetfelds, dass durch den Stromfluss im Inneren erzeugt wird. Das Magnetfeld wird dabei als „Fingerabdruck“ der Stromverteilung verwendet. Das Magnetfeld wird dabei mit zwei dreiachsigen magnetoresistiven Sensoren erfasst.

Die Beziehung zwischen Magnetfelddaten und Stromdichte wird im Allgemeinen durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben. Die Rekonstruktion der Stromdichte aus dem Magnetfeld wird dabei mit Hilfe des Biot-Savart-Operators

$$H(x) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int_{\Omega} \frac{x-y}{|x-y|^3} x j(y) dy$$

und der Tikhonov-Regularisierung zur Stabilisierung vorgenommen.

Der Vorteil der Magnetotomographie besteht darin, dass die Messung berührungslos erfolgt, das heißt, es werden keine Messinstrumente in die Brennstoffzelle eingebracht, was eine deutliche Reduktion des Messaufwands bedeutet. Der Magnetotomograph ist in Abb. 5 dargestellt.



Abb. 5: Magnetotomograph, basierend auf einem Verfahrtisch und zwei Magnetsensoren (Honeywell HMC 1063)

Die orts aufgelöste Massenspektrometrie (SRMS) wurde an der Universität Bochum in den Arbeitsgruppen von Prof. Muhler und Prof. Schuhmann entwickelt und im Rahmen einer Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich für die Anwendung auf Brennstoffzellenkomponenten adaptiert. Diese Methode basiert auf einer heterogenen, nichtelektrochemischen Reaktion eines geeigneten Gases mit dem Katalysator in den Elektrodenschichten und der Analyse des Produktgases durch ein Massenspektrometer. Für Elektroden mit Platinkatalysator lässt sich zum Beispiel die Oxidation von Methanol zu Kohlendioxid ausnutzen. Dabei wird mit Hilfe einer Positioniereinheit eine doppelwandige Kapillare in x/y-Richtung über die Fläche geführt und in z-Richtung der Abstand zur Elektrodenoberfläche eingestellt (Abb. 6). Im inneren Teil der Kapillare wird das reaktive Gasgemisch zugeführt, im äußeren Teil das Produktgas zum Massenspektrometer abgeführt. Auf diese Weise kann automatisiert die Verteilung der lokalen Aktivität über eine Elektrodenfläche bestimmt werden. Dies ist besonders interessant für die Untersuchung lokaler Alterungseffekte an Stack-MEAs.

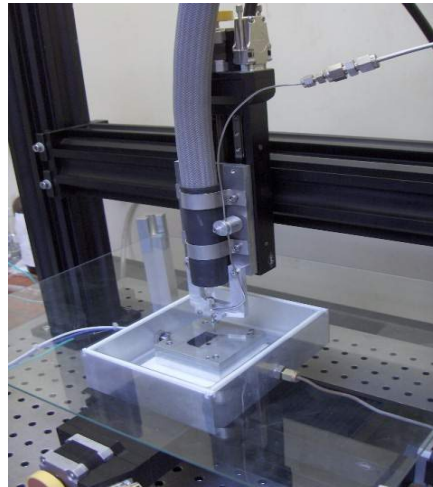


Abb. 6: Ortsaufgelöste Massenspektrometrie (SRMS), Quelle: N. Li, Dissertation, Uni Bochum 2007

Neben den ortsauflösenden Analysentechniken kommen auch erweiterte konventionelle Messmethodiken zum Einsatz. Aus dem Gebiet der Thermoanalyse sind dies die thermogravimetrische Analyse (TG) (Abb. 7, links) und die differentiell abtastende Kalorimetrie (DSC) (Abb. 7, rechts), zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften eine Zugprüfmaschine mit Klimakammer (Abb. 8) und ein Porosimeter (Abb. 9), und zur rheologischen Bestimmung von Katalysatorpasten ein Partikelgrößenmessgerät. Zur Aufklärung von Alterungseinflüssen stehen eine Klimakammer und ein Umweltsimulationsschrank mit je einem Fassungsvermögen von mehr als 500 l Rauminhalt zur Verfügung.



Abb. 7: Thermoanalyse (TG) (links) und differentiell abtastende Kalorimetrie (DSC) von Perkin Elmer (rechts)

Zur Bestimmung des Zersetzungsverhaltens der MEA-Materialien kommt hauptsächlich die thermogravimetrische Analyse (TG bzw. TGA) zum Einsatz. So können die Materialien von Raumtemperatur bis zu 1.000 °C in verschiedensten Atmosphären thermisch belastet

werden. Hierzu sind nur geringe Materialmengen nötig, da das Messsystem über eine Massenauflösung von 100 ng verfügt. In Verbindung mit der maximal möglichen Gesamteinwaage zu 1,5 g sind hiermit hochgenaue Wägungen möglich. Die Ergebnisse dieser Messungen sollen zu detaillierte Aussagen über aufgenommene Wassermengen und Zersetzungsabläufe führen. Ergänzend hierzu kann die differenziell abtastende Kalorimetrie (DSC) mit echter Leistungskompensation angewandt werden. Mithilfe der bestehenden Anlage (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA) können im Temperaturbereich zwischen -130 °C bis +600 °C Phasenänderungen wie Glasübergangstemperatur oder Kristallisationspunkt aufgrund deren Wärmetönung ermittelt werden. Herauszuheben hierbei ist die anwendbare Heizrate von bis zu +500 K/min. Dies ermöglicht zum Einen die Ermittlung von Phasenübergängen mit geringer Wärmetönung, zum Anderen können die Experimente unter praxisrelevanteren Aspekten geführt werden, welche bspw. eingelagertes Wasser in den Materialien berücksichtigen. Passend hierzu können die Materialien für die Messungen in einem Klimaschrank unter verschiedensten klimatischen Bedingungen konditioniert werden. Dabei kann ein Temperaturbereich von -40 °C bis +180 °C bei gleichzeitiger Feuchtekontrolle mit Taupunkt zwischen -12 °C und +70 °C respektive 10 % und 98 % relativer Feuchte eingestellt werden. Die Ermittlung von Alterungseffekten an MEA-Komponenten als auch Probenvorbereitung für Messungen mit realistischen klimatischen Bedingungen wie beim Betrieb einer Brennstoffzelle sind somit möglich.



Abb. 8: Zugmaschine mit Klimakammer und mechanischen Dehnungsaufnehmer der Firma Zwick GmbH

Neben der Ermittlung von thermodynamischen Daten von MEA-Komponenten sind deren mechanischen Eigenschaften unter Betriebsbedingungen ebenso wichtig für die Entwicklung von Stacks und Systemen. Hierzu steht eine Zugprüfmaschine (Zwick GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) mit maximal 5 kN Zugkraft und einer Kraftauflösung zu 15 μ N zur Verfügung, welche mit einer Klimakammer ausgestattet ist. Die Besonderheit dieser Anlage besteht darin, dass für die Messungen die Feuchte mit Taupunkttemperaturen bis 65 °C einstellbar sind und gleichzeitig die Proben bei Umgebungstemperaturen zwischen Raumtemperatur und +160 °C ausgesetzt werden können. Somit ist es möglich, Informationen über technisch

relevanten Kenngrößen wie beispielsweise Zugfestigkeit, Steifigkeit und Kriechen unter realitätsnahen Bedingungen zu erhalten.

Zur Aufklärung der Porenverteilung von gaspermeablen Materialien wie der Gasdiffusionschicht wurde ein Standard-Porosimeter der Firma Porotec angeschafft. Die angewandte Messtechnik wurde von Prof. Y.M. Volkovich (Russische Akademie der Wissenschaften, Moskau, Russland) entwickelt. Im Gegensatz zur konventionellen Quecksilberporosimetrie arbeitet dieses Gerät mit Flüssigkeiten wie Oktan oder Wasser zur Porenbestimmung. Damit können einmal verwendete Proben immer wieder nachgemessen werden. Zudem kommt diese Methode im Gegensatz zur Quecksilberporosimetrie zur Bestimmung kleinster Poren ohne hohe Drücke aus, wodurch die Porenstruktur der untersuchten Materialien während der Messung kaum beeinflusst wird. Die bestimmbaren Porendurchmesser reichen hierbei von Makroporen mit mehreren hundert Mikrometer Durchmesser bis zu Nanoporen im Bereich weniger Nanometer. Die Messung läuft dabei vollautomatisch und kann dem gewünschten Untersuchungsbereich für die Porengröße angepasst werden.



Abb. 9: Trockenkammer mit Wägemimik und Roboter des Standard-Porosimeter (Firma Porotech, Canada)

Zur Charakterisierung von Pasten steht ein Partikelgrößenmessgerät ‚Nanophox‘ der Firma Sympatec GmbH (Clausthal-Zellerfeld, Deutschland) zur Verfügung, welches auf der Photonen-Kreuz-Korrelations-Spektroskopie (PCCS) basiert (Abb. 10). Hierzu wird die zu untersuchende Flüssigkeit mit einem Laser beleuchtet, und das Streulicht aus einem kleinen Volumen, typischerweise in der Größenordnung von 30 μl , unter einem Winkel von 90° analysiert. Ein Vorteil dieses Gerätes ist, dass aufgrund des geringen Anregungsvolumens auch trübe Lösungen untersucht werden können. Desweiteren besitzt dieses Gerät einen großen Meßbereich von 10 μm bis fast 1 nm Teilchengröße. Deshalb eignet sich dieses Gerät besonders für die Charakterisierung von Katalysatorpasten.

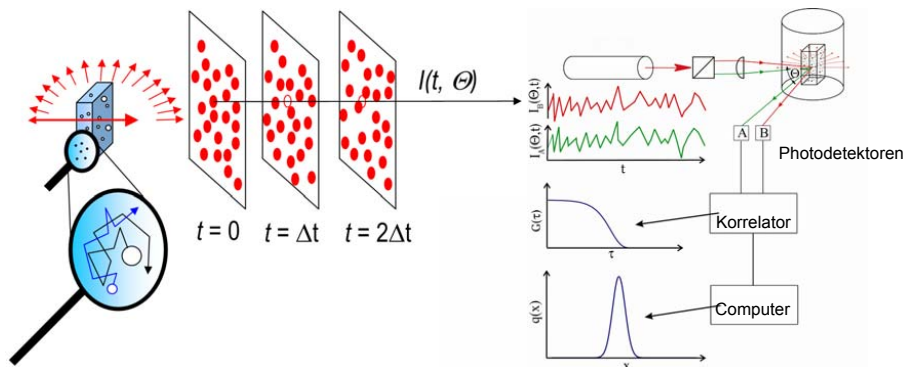


Abb. 10: Messprinzip für die Photonen-Kreuz-Korrelationen-Spektroskopie.

Neben den Analytikmethoden, welche hauptsächlich für mikroskopische bis makroskopische Proben ausgelegt sind, wurde auch ein Umweltsimulationsschrank (Binder GmbH, Tuttlingen, Deutschland) angeschafft (Abb. 11). Dieser besitzt ein Fassungsvermögen von mehr als 700 l und ist somit für Brennstoffzellenstacks als auch Systeme geeignet. Der Schrank ist mit 4 abdichtbaren Durchführung versehen und kann im Temperaturbereich zwischen $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+180\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben werden. Somit können Stacks und BZ-Systeme auch unter Nicht-Labor-Bedingungen gealtert, thermozykliert und getestet werden.



Abb. 11: Umweltsimulationsschrank (Firma Binder GmbH, Deutschland) mit Demonstrations-DMFC-Stack

1.1.3 Ausblick

Bis zur Herstellung der vollen Einsatzbereitschaft des Analytiklabors steht die Abdeckung des Bedarfs an Untersuchungen der hauseigenen Abteilungen im Mittelpunkt. Als zentrales

Thema sei hier die Alterung in DMFC-Stacks durch Rutheniumkorrosion erwähnt. Mittelfristig sollen die Untersuchungsmethoden dahingehend verfeinert werden, um eigenständige, grundlegende Forschung zielorientiert an relevanten Themen voranzutreiben.

Die Kombination von klassischen, etablierten Untersuchungen wie z.B. der Leistungsmessung von Einzelzellen einerseits, den herausragenden Möglichkeiten hinsichtlich numerischer Simulationen und Modellierungen andererseits, mit den nun hinzukommenden analytischen Nachuntersuchungsmöglichkeiten im physikochemischen Brennstoffzellenlabor steigert die Attraktivität des IEF-3 bei der Einwerbung von Fördermitteln und für Kooperationen mit oder ohne Industriebeteiligung.

1.2 Komponenten- und Systemtestlabor: Umfangreiche Möglichkeiten zur Untersuchung der Betriebscharakteristiken von Komponenten und Systemen der Brenngaserzeugung

1.2.1 Ausgangslage und Zielsetzung

Im Hinblick auf in der Vergangenheit eingeschränkte Testmöglichkeiten von Komponenten (Reformer, katalytischer Brenner, Wasser-Gas-Shift Reaktor) und Systemen der Brenngaserzeugung im Diesellabor wurden die Laborinfrastruktur und die Speichermöglichkeit für verschiedene Kraftstoffe erweitert. Bisher war es nur möglich, einzelne Reformer in einem zeitlich begrenzten Dauerbetrieb, beim Start-up und im dynamischen Lastbetrieb mit einzelnen, ausgewählten Kraftstoffen zu testen. Systemuntersuchungen, die mehrere Komponenten der Brenngaserzeugung zusammen mit einer Brennstoffzelle zum Ziel haben, waren in der vorhandenen Laborumgebung bisher nicht möglich. Zudem wurde durch die Nutzung des Energieträgers Kerosin eine deutliche Erhöhung des Sicherheitsaufwandes im Laborbereich notwendig. Seit einigen Jahren werden alle Teststände in einer FMEA analysiert und einer CE-Zertifizierung unterzogen. Aus diesen Analysen leiten sich notwendige Sicherheitsmaßnahmen im Laborbereich beim Test von Reformen und Brennstoffzellen ab. Am IEF-3 wird bei der Betrachtung des Explosionsschutzes der primäre EX-Schutz herangezogen. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass eventuell austretende Gase die Sensoren, die zur Gewährleistung des primären Ex-Schutzes zur Überwachung eingesetzt werden, auch tatsächlich erreichen. Bei Nutzung von Kerosin ist hierbei besondere Vorsicht walten zu lassen. Das heißt, dass für die Überwachung eines herkömmlichen Teststandes bisher zwei bis drei Kerosin-Sensoren im Bodenbereich installiert werden mussten, da sich Kerosin nach Austritt in der Dampfphase am Boden ansammeln wird. Für Wasserstoff sind dann im Deckenbereich der Versuchshalle und im Deckenbereich des Teststands entsprechende Sensoren erforderlich.

Als weitere Randbedingung ist zu nennen, dass die Testmöglichkeiten zukünftig flexibler zu gestalten sind. Alle Teststände werden als sogenannte Module ausgeführt, werden aus Systemprofilrahmen aufgebaut, befinden sich auf Rollen und können über flexible Wellschläuche aus Edelstahl an die Gas- und Flüssigkeitsversorgung der Laborinfrastruktur angedockt werden. Lediglich die Abgasleitungen sind aus sicherheitstechnischen Gründen durch feste Rohrverbindungen an das Kaminsystem angeschlossen. Damit ergibt sich die Möglichkeit die einzelnen Testmodule in der Laborumgebung in kurzer Zeit auszutauschen. Dies wirkt sich dann besonders wirkungsvoll aus, wenn die Möglichkeit besteht, in einem Labor ein Modul bzw. dessen Komponenten zu testen und an einem anderen Ort an einem weiteren Modul technische Veränderungen am System oder an den Komponenten vorzunehmen. Bei Fertigstellung der Arbeiten können die Module dann wiederum getauscht werden.

1.2.2 Leistungsbeschreibung der installierten Einrichtungen

Die durchgeführten Baumaßnahmen können in zwei Bereiche eingeteilt werden: Den Neubau eines Tanklagers und die Erstellung von Testboxen. Da beide Bereiche örtlich getrennt sind, müssen diese durch eine entsprechende Infrastruktur miteinander verbunden werden.

Im Tanklager befinden sich ein 25 m³ Tank, zwei 2 m³-Tanks (Abb. 12) und fünf 1,3 m³-Tanks (Abb. 13). Darüber hinaus können 96 Fässer à 200 l Inhalt in einem Fasslager eingelagert werden. Im Tanklager können eingelagert werden: Iso- und n-Paraffine, Petroleum,

Testbenzin, Solvent Naphtha, Xylol, Toluol, Ottokraftstoff, Kerosin, Dieselloftstoff, Heizöl extra leicht (EL) und sogenannte Gas-To-Liquid (GTL)- und Bio-To-Liquid (BTL)-Kraftstoffe. Die Tanks befinden sich auf einer nach dem Wasserhaushaltsgesetz zugelassenen WHG-Fläche, die über einen Abfluss für entweichende Kraftstoffe und einen Ölabscheider verfügt. Das Auffangvolumen hierfür beträgt 4,5 m³. Alle Tanks können über Fässer befüllt werden (Abb. 14). Dazu werden die Fässer mit einem geeigneten Stapler zur Umfüllstation transportiert und hier mit Pumpen unter Beachtung der Sicherheitsvorschriften in die Tanks umgefüllt. Der 25 m³-Tank kann zudem über einen Tanklastkraftwagen befüllt werden. Eine entsprechend zugelassene Fläche ist hierfür erstellt worden.



Abb. 12: 25 m³ Tank (im Hintergrund) und die beiden 2 m³ Tanks auf der WHG-Fläche



Abb. 13: Fünf 1,3 m³ Tanks zur Lagerung von verschiedenen Diesel und Kerosinqualitäten



Abb. 14: Betankungsvorgang aus einem 200 l-Fass

Damit ist die Möglichkeit geschaffen, gleichzeitig acht verschiedene flüssige Kohlenwasserstoffe für den Testbetrieb zu verwenden und im Fasslager weitere Kraftstoffqualitäten vorzuhalten. Im Schwerpunkt der Untersuchungen sind derzeit die Qualitäten Premium Diesel, ein schwefelarmes Kerosin und ein aromatenfreier Alkanschnitt.

Das Tanklager ist über acht Kraftstoffleitungen mit den Testboxen verbunden. Des Weiteren werden aus den Gaslagern Stickstoff, Luft, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Argon den Versuchsboxen zugeführt. Außerdem ist eine VE-Wasser- und Kühlwasserversorgung installiert. Die Boxen 1 – 4 besitzen eine Grundfläche von 12 – 29 m². Sie können Module mit einem Brenngaserzeugungssystem bzw. einem katalytischen Brenner (Box 1, siehe Abb. 15), Komponentenmodule für Reformer oder Wasser-Gas-Shift Reaktor (Boxen 2 -3) und Systeme inklusive HT-PEFC Stacks (Box 4) aufnehmen. Alle Boxen besitzen Kupplungssysteme zum Anschluss der Module an die Medienversorgung und –entsorgung. Entsorgt werden müssen die Abgase von Katalytbrennern, die Produktgase der Reformer in Einzelttestständen und die Abgase der Brennstoffzellenstacks. Dabei wird unterschieden zwischen brennbaren Restgasen aus der Reformierung und Brennerabgasen, die im Idealfall nur Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf und geringe Menge an Restsauerstoff enthalten. Des Weiteren fällt noch bei der Abkühlung dieser Gase Kondensat an, das gesondert abgeführt wird. Alle Boxen sind mit einer Abgassensorik für Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kerosin und mit einer Lüftungsanlage ausgestattet. Bei einer Abschaltung durch Gasalarm ist nur die verursachende Box betroffen. Die maximale Belastung des Abgassystems entspricht einer H₂-Leistung von ca. 30 kW_{th} (unterer Heizwert Wasserstoff) pro Box.



Abb. 15: Innere Installationen der Box 1

1.2.3 Ausblick

Durch die Neuaufstellung der Laborkapazitäten und die Errichtung des Tanklagers ist es dem IEF-3 möglich, in vier verschiedenen Testboxen unterschiedliche Versuche zur Brenngaserzeugung und für die Systemkopplung mit der HT-PEFC durchzuführen. Damit ist es möglich, parallel eine Komponentenentwicklung, die Durchführung von Langzeitversuchen und die Systemerprobung mit und ohne Brennstoffzelle (Abb. 16) voranzutreiben.



Abb. 16: Modul zur Aufnahme eines Reformers im 7 kW_e-Maßstab

1.3 Forschungs- und Entwicklungstechnik für neue Fertigungstechniken: Beschichten und Assemblieren unter industrienahen Bedingungen

1.3.1 Ausgangslage und Zielsetzung

Die Entwicklung von automatisierten Produktionsprozessen für Zell- und Stack-Komponenten ist für die zielgerichtete Weiterentwicklung von Brennstoffzellen in Richtung Kommerzialisierung und Steigerung der Qualität unverzichtbar. Das IEF-3 verfolgt diesen Arbeitsansatz seit nunmehr sieben Jahren mit sichtbarem Erfolg bei der Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) und im Rahmen eines vom BMWi geförderten Projektes auch in ersten Ansätzen für die Hochtemperatur-Polymerelektrolytbrennstoffzelle (HT-PEFC). So hat das IEF-3 in den letzten Jahren Einrichtungen zur kontinuierlichen, automatisierten Herstellung von Zellkomponenten wie Gasdiffusionslagen (GDL), Gasdiffusionselektroden (GDE), Membran-Elektroden-Einheiten (MEA, engl.: Membrane Electrode Assembly), Verteilerstrukturen und Bipolarplatten (BiP) sowie zur Assemblierung von Zellen und Stacks aufgebaut, betrieben und weiterentwickelt.

Seit Ende 2001 verfügt das IEF-3 über eine Beschichtungsmaschine (Deskcoater), mit der Diffusionsschichten und Katalysatorschichten für Brennstoffzellen mit maschinellen Auftragsverfahren kontinuierlich hergestellt werden können. Mit dem Deskcoater konnte ein Beschichtungsverfahren so weit entwickelt werden, dass Diffusionsschichten bis zu einer Länge von 50 m kontinuierlich von Rolle zu Rolle maschinell hergestellt werden, die sowohl in der Funktionalität als auch in ihrer Schichtstruktur mit Gasdiffusionsschichten, die nach der Laborstandardmethode hergestellt wurden, vergleichbar sind. Auch Katalysatorschichten für PEFC und DMFC wurden bereits mit dem Deskcoater durch Rakeln auf Diffusionsschicht bis zu einer Länge von sechs Meter kontinuierlich hergestellt und erfolgreich getestet. Die Reproduzierbarkeit der Chargen ist dabei deutlich besser als bei Handversuchen im Labormaßstab.

In der DMFC-Stackentwicklung zeichnet sich das IEF-3 durch seine besondere Expertise in der Realisierung leistungsstarker DMFC-Stacks und -Systeme in der kW-Klasse aus. Es wird systematisch darauf hin gearbeitet, die Leistung und den Wirkungsgrad zu optimieren und zu wettbewerbsfähigen Systemen zu gelangen. Im Rahmen der Fertigungs- und Assemblierungstechniken liegt der Schwerpunkt der Arbeiten in der präzisen Herstellung und Assemblierung von MEA-, Zell- und Stackkomponenten, da nur dadurch die Zuverlässigkeit und die Lebensdauer von Brennstoffzellen gesteigert werden kann. Zur reproduzierbaren Herstellung der Stacks ist es notwendig, die Materialprüfung zu verbessern, die Nachverfolgung der eingesetzten Komponenten zu gewährleisten und die Fertigungstechnik zu automatisieren. Durch die Automatisierung der Fertigungstechnik ergibt sich die Möglichkeit, die Gesamtkosten von Stacks zu reduzieren.

Um die methodischen und technischen Möglichkeiten in den Bereichen DMFC und HT-PEFC auf dem Gebiet der automatisierten Herstelltechnik von MEA- und Zellkomponenten und der ebenfalls automatisierten Assemblierung von Stacks auszubauen und den Anforderungen der MEA-Komponentenentwicklung auf der einen Seite und der Stackentwicklung auf der anderen Seite Rechnung zu tragen, wurden im Rahmen eines Drittmittelprojektes Investitionsmittel für den Aufbau eines Fertigungstechnikums beim Bundeswirtschaftsministerium akquiriert.

Gemeinsam mit der Weiterentwicklung der Fertigungstechniken sowie einer wissenschaftlichen Analytik, die parallel dazu im IEF-3 aus Projektmitteln des BMBF aufgebaut wurde, und einer entsprechenden Qualitätskontrolle wird ein Forschungs- und Fertigungstechnikum aufgebaut, das sich durch die Möglichkeit der zielgerichteten Entwicklung von unterschiedlichen Fertigungstechniken vom Rohstoff bis zum fertigen Brennstoffzellenstapel auszeichnet und somit einen wichtigen Beitrag im Rahmen zukünftiger Industriekooperationen bzw. FuE-Projekte im Bereich der Brennstoffzellenentwicklung leisten kann.

1.3.2 Leistungsbeschreibung der installierten Einrichtungen

Das Vorhaben gliedert sich in zwei Themenbereiche: den Fertigungstechniken für MEA- und Stack-Komponenten mit einer Technikumsanlage und mehreren Laboranlagen und der Assemblierung MEA-Stack.

1.3.2.1 Fertigungstechniken für MEA-Komponenten

Das neue Beschichtungstechnikum umfasst verschiedene Anlagen zur Herstellung von Elektroden auf Gasdiffusionsschichten, Membranen oder Transferfolien mit unterschiedlichen Verfahren. Zum Verständnis und zur systematischen Weiterentwicklung von MEAs ist diese Vielfalt der Methoden unbedingt erforderlich. Die Zusammensetzung der Pasten, das Auftragsverfahren und der Untergrund auf den die Pasten aufgetragen werden, haben einen erheblichen Einfluss auf die fertigen Elektroden und können mit der jetzt vorhandenen Kombination von Geräten weitgehend unabhängig voneinander untersucht werden. Außerdem ist es zur Charakterisierung sinnvoll, nicht immer eine komplette Membran-Elektroden-Einheit (MEA) zu untersuchen, sondern nur einzelne Schichten, da in der MEA alle Schichten miteinander wechselwirken und Effekte daher nur schwer einer bestimmten Schicht zugeordnet werden können.

Flexibler Linecoater Click-and-Coat

Als Alternative zu dem vorhandenen Beschichtungssystem Deskcoater wurde ein flexibler Linecoater (Click & Coat) installiert, mit dem zum einen durch Zusammenklicken der entsprechenden Module ein komplexer Beschichtungsprozess in einem Durchlauf durchgeführt werden kann zum anderen aber auch die gezielte Untersuchung und Optimierung einzelner Prozessschritte gestattet. So können zum Beispiel unterschiedliche Beschichtungseinheiten bei ansonsten gleichen Bedingungen gegeneinander ausgetauscht werden, oder es können zusätzliche Prozessschritte eingefügt werden (Abb. 17).

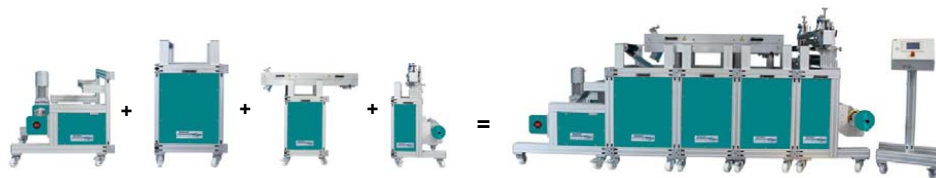


Abb. 17: Funktionsprinzip Linecoater „Click & Coat“ (Quelle: Coatema)

Außerdem können neben Carbonegewebe und Carbonvlies auch biegesteifes Carbonpapier sowie Kunststoffsubstrat (zur Herstellung von MEAs über das sogenannte Decal-Verfahren) beschichtet werden. Durch eine Schneidevorrichtung am Ende der Maschine ist es zudem möglich, Schichten abzuschneiden und flach zu lagern, wenn das Aufrollen im Einzelfall zu Qualitätsnachteilen führt. Weiterhin besteht auch die Möglichkeit, über die Einbindung eines Roboters, die abgeschnittenen Stücke einem Prozess zum passgenauen Stanzen zuzuführen.

Gemeinsam mit dem Hersteller wurden die Module definiert, die zur Realisierung unterschiedlicher Produktions- und Entwicklungsaufgaben erforderlich sind. Die folgenden Module stehen zur Verfügung:

- Wickelmodule: 2 Einfachabwickler, 2 Einfachaufwickler, 1 Zweifachwickler für den Einsatz am Maschinenanfang, 1 Zweifachwickler für den Einsatz am Maschinenende, 1 Kantensteuerung für Vorwärtslauf, 1 Kantensteuerung für Rückwärtslauf, 1 Schneidemodul für den Einsatz am Maschinenende
- Beschichtungsmodule: 1 Modul zum Tränken der Warenbahn, 1 Modul zum Beschichten der Warenbahn mit einer universellen Beschichtungseinheit, an die Beschichtungsköpfe zum Rakeln und Schlitzgießen montiert werden können (Abb. 18, rechts)
- Thermische Behandlung: 1 Heißlufttrockenstrecke mit 3 separat regelbaren Temperaturzonen mit je 1,5 m Trockenstrecke, 3 Sintermodule mit je 1 m Sinterstrecke, 1 Kühlmodul mit 1 m Kühlstrecke, 1 Kalandermodul mit heizbaren Walzen
- Steuerung: 2 Steuerterminals, die sich am Anfang und am Ende einer langen Anlage anschließen lassen, aber auch den Parallelbetrieb von 2 Anlagen ermöglichen
- Technische Daten: Bahnbreite bis 0,5 m, Bahngeschwindigkeit 0,1 m/min bis 1 m/min, Trocknungstemperatur bis 235 °C, Sintertemperatur bis 400 °C



Abb. 18: Click-and-Coat Kombination für die Herstellung von Gasdiffusionsschichten (links), Auftragssystem Slot-coating (rechts)

Damit ist die Anlage sowohl für Entwicklungsaufgaben, bei denen es darauf ankommt, mit geringem Materialaufwand viel über das Beschichtungsverhalten zu lernen, als auch für die Herstellung von Komponenten für Prototypen, bei der die Beschichtung größerer Flächen bei geringem Zeitaufwand im Vordergrund steht, geeignet. Auch die Fertigung von kleineren Serien ist möglich und kann dazu dienen, in Zusammenarbeit mit Industriepartnern eine für

die Serienproduktion geeignete Anlage auszulegen. Durch die hohen Trocknungstemperaturen ist die Anlage sowohl für Beschichtungen für die DMFC als auch für die HT-PEFC geeignet.

Nach der Inbetriebnahme der Beschichtungsanlage (Abb. 18, links) wurde zunächst damit begonnen, die schon auf der Vorgängeranlage Deskcoater entwickelten Beschichtungsverfahren auf die neue Anlage zu übertragen und durch eine exakt auf die anstehende Beschichtungsaufgabe abgestimmte Anlagenaufstellung zu vereinfachen. So waren für die Herstellung einer Gasdiffusionsschicht bisher vier Maschinendurchläufe zum Hydrophobisieren, Sintern, Beschichten mit Kohlepaste und erneutem Sintern nötig. Zwischendurch musste dabei noch die Bahngeschwindigkeit und Bahnführung geändert werden. Jetzt sind nur noch zwei Maschinendurchläufe bei unveränderter Bahnführung erforderlich. Neben der Zeiterparnis, die für einen industriellen Produktionsprozess von entscheidender Bedeutung ist, reduziert dies auch die Möglichkeiten von Bedienfehlern und führt somit zu einer besseren Qualität und Reproduzierbarkeit. Dem gleichen Ziel dienen die große Anzahl der elektronisch über die Steuerterminals einstellbaren und aufgezeichneten Beschichtungsparameter, die eine lückenlose Dokumentation des Beschichtungsprozesses erlauben. In der Folgezeit wird dann mit der Entwicklung neuer Beschichtungen unter Verwendung der Schlitzdüsen als Beschichtungseinheiten begonnen werden (Abb. 18, rechts). Die Beschichtung mit Schlitzdüsen hat den Vorteil, dass die aufgetragene Pastenmenge nicht von der Saugfähigkeit und Ebenheit des Substrates abhängig ist, wie beim Rakeln, sondern ausschließlich von der zudosierten Menge und von der Bahngeschwindigkeit.

Laborbeschichtungsanlagen

Für die Herstellung von MEAs gibt es heute zwei unterschiedliche Konzepte, zum einen die Herstellung von GDEs und deren Verpressung mit der Polymerelektrolytmembran, zum anderen die Herstellung von CCMs (Catalyst Coated Membranes) und deren Verpressung mit GDLs. Während die GDE-Herstellung relativ gut beherrscht und mit der vorangehend beschriebenen Anlage Click & Coat weiter optimiert wird, stehen für die direkte Beschichtung der Membran noch keine automatisierten und/oder kontinuierlichen Beschichtungstechniken zur Verfügung.

Als neue Herstelltechniken, die vor allem für die Fertigung von CCMs geeignet sind, sollen in kleinerem Maßstab beidseitiges Beschichten mit Schlitzdüsen, Siebdruck und Ink-Jet-Beschichtung entwickelt werden. Die Größe der Anlagen wurde so gewählt, dass es möglich ist, einzelne Probenstücke in Laborgröße herzustellen, aber auch mit dem gleichen Verfahren Elektroden für einen ganzen Stack fertigen zu können (Ausnahme Ink-jet). Die genannten Verfahren wurden ausgewählt, weil sie sich gut ergänzen und wichtige Vorteile gegenüber den mit dem Linecoater durchführbaren Standardbeschichtungen haben.



Abb. 19: Basecoater (links), Detail beidseitiges Beschichten (rechts)

Ein Basecoater (Abb. 19, links) mit einer Beschichtungsbreite von 20 cm ist für die Direktbeschichtung von Membranen und für die Beschichtung von Transferfolien durch Slot-coating vorgesehen. Die Beschichtung ist mit zwei Bahnführungen möglich. Zum einen ist eine Beschichtung in senkrechter Position mit anschließendem horizontalem Trockner für die Beschichtung von einer Seite vorgesehen. Zum anderen ist eine vertikale Bahnführung mit beidseitiger Beschichtung durch Slot-coating und anschließende vertikale Trocknung möglich (Abb. 19, rechts).

Ein Siebdrucker ist besonders zur präzisen Beschichtung definierter Flächen geeignet. Da zum Auftrag der für die DMFC erforderlichen Katalysatormengen mehrere Schichten übereinander gedruckt werden müssen, wurde ein Siebdrucker DEK Horizon 03i mit vollautomatischer Ausrichtung angeschafft (Abb. 20, links). Bei Verwendung unterschiedlich gestalteter Siebe ist es möglich, gradierte Elektroden herzustellen, die z.B. in besonders kritischen Bereichen eine höhere Katalysatorbeladung aufweisen, während in unkritischen Bereichen teurer Katalysator eingespart werden kann. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Verfahren handelt es sich beim Siebdruck um ein diskontinuierliches Verfahren bei dem die Katalysatorschicht aus mehreren Teilschichten aufgebaut wird, so dass die Herstellung von kleinen Probenmengen zur Weiterentwicklung der Elektroden und zur Optimierung des Herstellungsverfahrens besonders einfach möglich ist. Gleichzeitig ist durch realisierbare Taktzahlen von einigen hundert Stück pro Stunde die Skalierbarkeit des Verfahrens in eine produktionsrelevante Größenordnung prinzipiell gegeben. Ein an die Siebdruckanlage gekoppeltes Trocknungssystem erlaubt ein reproduzierbares Verdampfen des Dispergiermittels und somit ein gleichförmiges Schichtbild der hergestellten Elektroden.

Mit dem Siebdrucker ist es möglich, die Katalysatorschicht sowohl auf eine Gasdiffusionslage als auch direkt auf eine Membran aufzutragen (Abb. 20, links). Daher ist dieses Verfahren auch besonders vorteilhaft, um neue Membranen zu CCMs zu verarbeiten und zu untersuchen, ohne dass Probleme, die auf einen schlechten Kontakt zwischen einer vorhan-

denen GDE und einer neuen Membran zurückzuführen sind, die Messungen verfälschen. Die reproduzierbare Herstellung von CCMs ist auch für den Vergleich unterschiedlicher Gasdiffusionsmedien erforderlich.



Abb. 20: Siebdrucker (links) und Auftragen einer Katalysatorschicht (rechts)

1.3.2.2 Fertigungstechnik für den Stackbau

Im Rahmen der Aktivitäten zum Aufbau eines Fertigungstechnikums wurden für Herstellung der Stackkomponenten einerseits bestehende Fähigkeiten ausgebaut und andererseits neue Fertigungsmaschinen und Messsysteme zur Qualitätssicherung hinzugekauft.

Erweiterung der Funktionalität des bereits bestehenden Robotersystems

Die Erweiterung der Funktionalität des vorhandenen Roboters machte es erforderlich die Schnittstellen des Roboters anzupassen. Ein Schnellkupplungssystem ermöglicht nun den Einsatz von unterschiedlichen Werkzeugen am Roboter mit einer Umrüstzeit von nur wenigen Sekunden, wobei der Roboter das benötigte Werkzeug selbstständig greift. Gleichzeitig vereinfacht sich der Aufbau der Greifer, da für jede Anforderung unterschiedliche Greifer konzipiert werden können und nicht alle Komponenten mit einem Greifer bewegt werden müssen. Dies wirkt sich ebenfalls positiv auf die Zuverlässigkeit aus. Ein Beispiel für den Einsatz des Werkzeugwechselsystems ist die Vorassemblierung der Stackkomponenten. Dabei sollen die drei Komponenten der Bipolareinheit mit Hilfe des Roboters miteinander verbunden werden. Hierzu ist es notwendig im ständigen Wechsel von Greifer und Klebeapplikation die Komponenten zu stapeln und gleichzeitig miteinander zu verkleben.

Dazu ist die Funktionalität des bestehenden Robotersystems mit einem 2-Komponenten-Dosiersystem, bestehend aus einem Auftragskopf mit integrierter Mischkammer und geeigneter Fördertechnik für hochviskose Dichtstoffe zum Auftragen von Dichtungsmassen auf komplexen Geometrien, erweitert worden (Abb. 21). Die Steuerung der Dosiertechnologie ist nach den Anforderungen des IEF-3 entwickelt, programmiert, aufbaut und anschließend an die Robotersteuerung angebunden worden. Die Prozesssteuerung, das heißt das Zusammenspiel zwischen der Roboter- und der Dosiersystemsteuerung spielt eine wichtige Rolle, um den hohen Qualitätsansprüchen an Dichtungselemente in Brennstoffzellen gerecht zu werden. Dort werden in Zukunft Untersuchungen mit unterschiedlichen

Dichtstoffen und Dichtungsgeometrien erfolgen, um den Dichtungsprozess für Brennstoffzellenstacks weiter zu entwickeln.

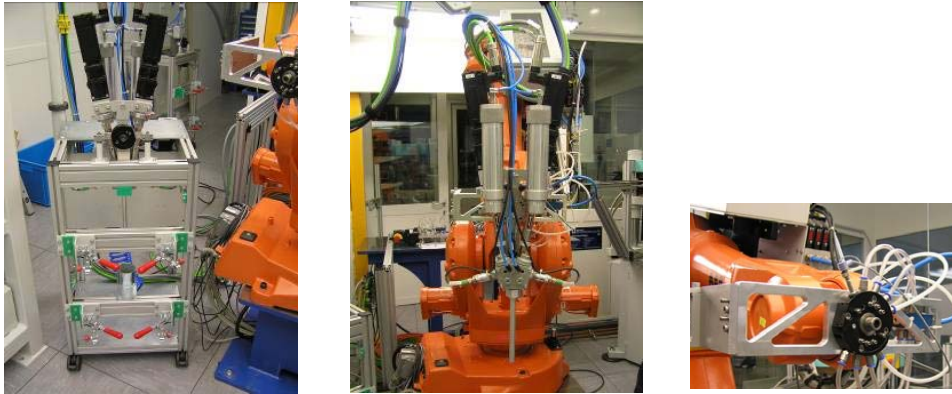


Abb. 21: 2-Komponenten-Dosiersystem und Greifersystem

Fertigung von Stackkomponenten

Um zukünftig die kostengünstige Stanztechnik für die Herstellung von Stackkomponenten wie Dichtungs- und Strömungsverteilerstruktur zu nutzen wurde eine 4-Säulen-Laborpresse mit einer maximalen Presskraft von 2000 kN aufgebaut und an das Robotersystem angebunden. Damit können jetzt Komponenten mit sehr langen Schnittkanten stanztechnisch hergestellt werden, wie zum Beispiel komplexe Strömungsverteiler. Ebenso können mechanisch stabilere Materialien (höherer Dichte und Dicke) verwendet werden. Die Auswerfer der Stanzwerkzeuge erweisen sich insbesondere bei hochkomplexen Strömungsverteilern jedoch als optimierungsbedürftig. Sie sollen im Rahmen weiterer Projekte verbessert werden (Abb. 22).

Zur Herstellung von Zell- und Stackkomponenten ist bei metallischen Werkstoffen neben der Formgebung die Beschichtung von Komponenten notwendig, um zum Beispiel Übergangswiderstände und damit Leistungsverluste zu reduzieren. Insbesondere die materialsparende Oberflächenbeschichtung von Bipolarplatten und Kontaktplatten mittels einer Laserbeschichtungsanlage kann einen entscheidenden Beitrag zur kostengünstigen Herstellung von Brennstoffzellen-Systemen leisten. Im Rahmen eines abgeschlossenen BMBF-Verbundprojektes (Förderkennzeichen 01RI05084) konnte die Funktionalität der Laserbeschichtungen, bei einer im Vergleich zur flächigen Beschichtung reduzierten Verwendung von Edelmetallen, nachgewiesen werden.

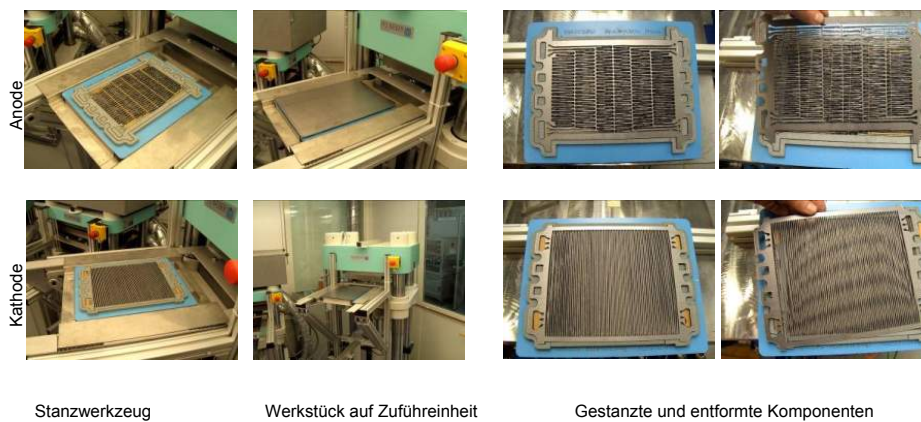


Abb. 22: Stanzen von Brennstoffzellenkomponenten

Neben der reinen Beschichtung von metallischen Bipolarplatten gibt es noch eine Fülle von möglichen Anwendungen für die Lasertechnik in unterschiedlichen Fertigungsschritten von Zell- und Stackkomponenten. So ist es mit Hilfe der Lasertechnik möglich, die Oberflächenmorphologie gezielt zu verändern (zum Beispiel Aufräumen oder Polieren), um die Mechanik der Platten an die Erfordernisse im Stack anzupassen. Eine denkbare Möglichkeit liegt zum Beispiel in der Vorbehandlung der Komponenten der Bipolarplatte, um so das Verkleben im Rahmen der Vorassemblierung zu verbessern.

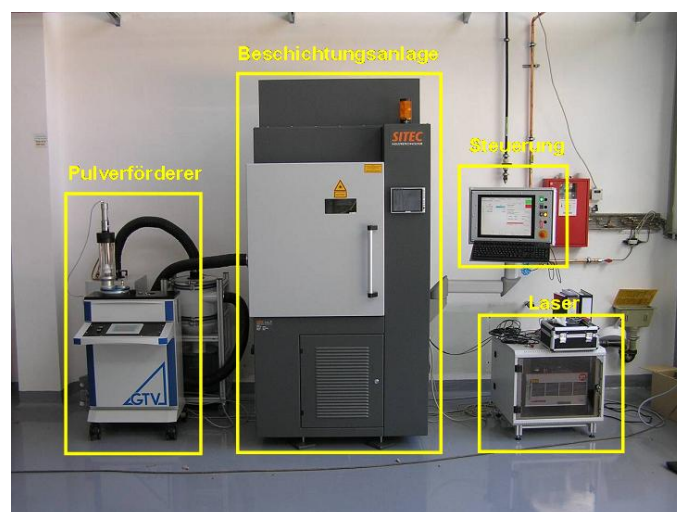


Abb. 23: Laserbeschichtungsanlage mit Subkomponenten

Um die Möglichkeiten, die die Lasertechnik bietet, auch für die Fertigung von Zellkomponenten zu nutzen, wurde eine Laserbearbeitungsanlage aufgebaut. Die aufgebaute Anlage besteht aus vier Subkomponenten die über eine zentrale Steuereinheit bedient werden können. In der Anlage können Komponenten mit einer Größe von bis zu 300 x 400 mm²

eingespannt und mit einer hohen Genauigkeit ($\pm 0,01$ mm) bearbeitet werden. Die Laserbeschichtungsanlage (Abb. 23) umfasst folgende Komponenten:

- Die Beschichtungsanlage mit Verfahrereinheit und Laserabschirmung
- Den Laser mit einer Laserleistung von maximal 100 Watt
- Den Pulverförderer, der ein Gemisch aus Metallpulver und Trägergas zum Beschichtungskopf fördert, und
- einer Absaugung mit der die Lasergase und die Stäube aus der Maschine abgesaugt werden können.

Im Beschichtungsmodus gelangt der Laserstrahl über einen Lichtwellenleiter in den Beschichtungskopf und wird dort mit der Laseroptik auf die Schweißstelle fokussiert. Über einen Schlauch wird dem Beschichtungskopf ein Gemisch aus Metallpulver und Inertgas zugeführt. Dieses Gemisch wird in eine Düse gespeist und mit Hilfe von einem Spalt zwischen zwei konzentrischen Kegeln fokussiert. Im Pulverfokus werden mit Hilfe des Lasers das Substrat und das Pulver aufgeschmolzen, beim Abkühlen entsteht eine äußerst stabile Verbindung zwischen Beschichtungswerkstoff und Substrat. Das Pulver/Gasgemisch wird mit Hilfe eines Scheibenförderers hergestellt. Als besonders vorteilhaftes Trägergas für die Förderung eines Goldpulvers hat sich neben Argon und Stickstoff, Helium erwiesen.

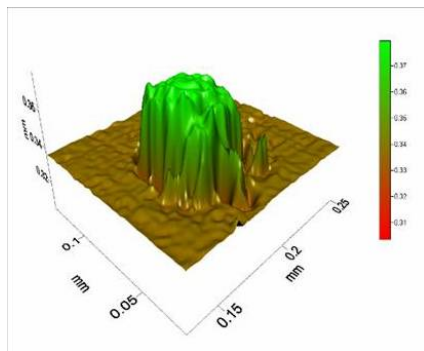


Abb. 24: Laserscan eines Goldpunktes auf einer Nickelbasislegierung

In Abb. 24 ist eine Laserscan Aufnahme eines mit dem Beschichtungsverfahren auf einer Nickelbasislegierung aufgetragenen Goldpunktes dargestellt. Ziel ist es mit Hilfe der beschriebenen Technik kostengünstige punktuelle Beschichtungen von Bipolarplatten mit Gold oder anderen Metallen zur Reduktion der Kontaktwiderstände durchzuführen. Dabei werden nur die Funktionsflächen mit der Beschichtung versehen, während der Rest der Bipolarplatte unbehandelt bleibt.

Neben der dargestellten Beschichtungstechnik ist es auch möglich, die Anlage mit einem Schneidkopf auszustatten, der die Bearbeitung der Außenkontur von Bipolarplatten ermöglicht. Damit kann ohne großen Aufwand die Außenkontur von Bipolarplatten an die Erfordernisse in einem Zellstapel angepasst und abgesehen von der prägetechnischen Formgebung eine komplette Bipolarplatte mit dieser Anlage hergestellt werden.

Qualitätssicherung

Bei der Herstellung von Zellkomponenten ist es im Hinblick auf einen effizienten und langzeitstabilen Betrieb notwendig, die Fertigungstoleranzen zu verringern. Dabei ist es wichtig, die Maßhaltigkeit zu überprüfen, um mögliche Fehler frühzeitig zu erkennen. Im Gegensatz zu Standardbauteilen, die sich durch eine begrenzte Zahl von charakteristischen Maßen auszeichnen, ist es bei Brennstoffzellen notwendig, dass von großen Flächen ein topo-

graphisches Profil erstellt wird. Dies gilt sowohl für die Bestandteile der Bipolareinheit als auch für die MEAs und Elektroden.

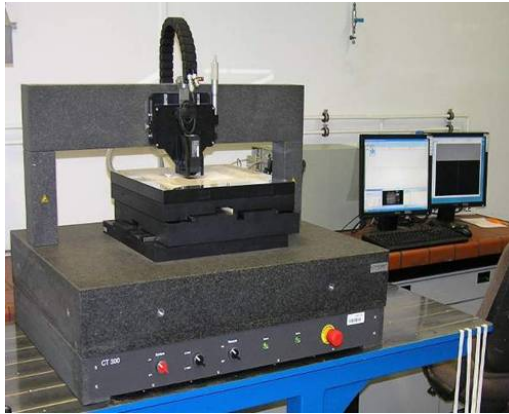


Abb. 25: Berührungsloses 3d-Lasermessgerät

Mit Hilfe eines berührungslosen 3d-Lasermessgeräts (Abb. 25) und der dazugehörigen Auswertungssoftware lassen sich Vermessungen von Konturen, Schichtdicken und Oberflächen durchführen, die eine hinreichende Genauigkeit besitzen, um die Qualität der Fertigung zu überprüfen (siehe auch Beispiel in Abb. 24). Eine wichtige Eigenschaft des Gerätes ist die Möglichkeit, Bauteile bis zu einer Größe von 300 x 300 mm² automatisch abzuscanen. Dabei lassen sich Messgenauigkeiten je nach Aufsatz von 0,01 µm oder 0,1 µm erreichen, die notwendig sind, um die Materialbearbeitung zu optimieren. Durch den großen Arbeits-

bereich ist es möglich, Zellkomponenten wie zum Beispiel Bipolarplatten, Endplatten oder MEAs in einem Durchgang komplett zu vermessen und so auch Form und Lagertoleranzen zu überprüfen.

Beim Aufbau von Zellstapeln ist es notwendig, dass alle Zellen exakt zueinander ausgerichtet werden. Falls dies nicht gelingt, kann es zu Behinderungen bei der Durchströmung der Kanäle kommen. Bei einer händischen Montage werden die Zellen durch Justierschrauben und die ständige Kontrolle des Montagepersonals auf dem Stapel ausgerichtet. Zum Aufbau eines Stacks mit 100 Zellen werden rund 400 Komponenten aufeinander gestapelt. Diese Arbeit verlangt hohe Konzentration und kleine Fehler lassen sich bei der großen Teilmenge nur schwer vermeiden.

Die Genauigkeit der Stackassemblierung kann durch den Einsatz der Robotertechnik verbessert werden, allerdings ist es notwendig bei der Montage die Positioniergenauigkeit zu überprüfen. Dies lässt sich durch ein am Roboter installiertes Kamerasystem realisieren. Mit Hilfe eines solchen Systems lässt sich der Zusammenbau von Stacks zuverlässig dokumentieren und die Maßhaltigkeit verbessern. Unzureichend gestanzte Komponenten oder Komponenten mit Verbiegungen können so identifiziert und anschließend durch den Roboter aussortiert werden. Dadurch wird gewährleistet, dass die Funktion der im Stack eingebauten Strömungsverteiler nicht negativ beeinflusst wird.

Die Herstellung von Brennstoffzellen bzw. die Herstellung ihrer Komponenten untergliedert sich in eine Vielzahl von Fertigungsschritten. Es ist notwendig, dass in allen Fertigungsschritten eine ständige Kontrolle der Materialströme und die dazugehörige Dokumentation erfolgt. Daher soll das erweiterte Bildverarbeitungssystem auch zum Auslesen von Barcodes eingesetzt werden. Hierzu ist eine zweite Kamera in die Fertigung integriert worden, deren Auflösung geeignet ist, um 2D-Matrix-Codes zu erkennen. Mit Hilfe dieses Systems lässt sich der Zusammenbau von Stacks in Zukunft zuverlässig und automatisiert dokumentieren.

1.3.3 Ausblick

Mit dem Forschungs- und Fertigungstechnikums für Zell- und Stackkomponenten stehen nun neben den klassischen Beschichtungsverfahren zahlreiche neue Methoden zur Verfügung, die es ermöglichen, neue Verfahren zur Fertigung von struktur- und leistungsoptimierten MEAs für unterschiedliche Brennstoffzellentypen wie PEFC, DMFC und HT-PEFC zu entwickeln. Dazu kommen noch Verfahren, die für grundlegende Untersuchungen, wie zum Beispiel zur Edelmetallreduktion, als Werkzeuge zur Verfügung stehen, die es ermöglichen, gezielt Strukturen der Elektroden bzw. Katalysatorschichten aufzubauen, die mit klassischen Beschichtungsverfahren nicht möglich sind.

Durch die neue Technikumsanlage wird sich das Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) auch zukünftig an FuE-Projekten beteiligen können, bei denen für die Stack- und Systementwicklung in der kW-Klasse mehrere Quadratmeter Elektroden in konstanter und reproduzierbarer Qualität zur Verfügung gestellt werden müssen. So wird zum Beispiel ein Teil der Anlagen des Beschichtungstechnikums in naher Zukunft im Rahmen eines geplanten Entwicklungsprojektes mit einem industriellen Entwicklungspartner zur Herstellung von neuartigen MEAs genutzt. Die Nutzung der Einrichtungen durch Entwicklungspartner zu Testzwecken ist ebenfalls möglich.



2

Bildung

Aus- und Weiterbildung

- Ausbildung an Hochschulen
- Weiterbildungs- und Informationsveranstaltungen
- Schulungsunterlagen
- Schulungsanlagen

Im Rahmen eines durch die Wirtschaftsministerien des Bundes und des Landes NRW geförderten Projekts hat das Jülicher Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) unterstützt durch die Fachhochschule Aachen Standort Jülich, die Universität Dortmund und die bfe Oldenburg unter dem Titel „Weiterbildungs- und Demonstrationszentrum Brennstoffzelle“ in der Zeit von 2002 bis 2004 umfangreiche Schulungsunterlagen und ein multimediales Lernprogramm „Brennstoffzelle“ (VOGEL Buchverlag, ISBN 3-8023-1991-5) erarbeitet, Schulungsanlagen aufgebaut und betrieben sowie zahlreiche Informations- und Weiterbildungsveranstaltungen für verschiedene Zielgruppen durchgeführt. Die Ausrichtung aller Maßnahmen zielte auf die Befriedigung der Interessen aus den Bereichen Bildung, Handwerk und Industrie. Mit dem Abschluss der Projektstätigkeiten in 2004 wurde in Absprache mit den Projektpartnern Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm e.V., FhG-ISI, Heinz-Piest-Institut der Universität Hannover und der Ludwig-Bölkow-Systemtechnik eine Neuausrichtung vorgenommen, bei der das IEF-3 eine Schwerpunktsetzung bei der Bearbeitung der Zielgruppe „Bildung“ vornahm. Daraus resultieren die aktuellen Jülicher Aus- und Weiterbildungsaktivitäten sowie -angebote in Bezug auf das Thema „Brennstoffzellen und Wasserstoff“.

2.1 Ausbildung an Hochschulen

Im Sinne des IEF-3-Leitbildes leisten Wissenschaftler des Institutes neben ihrer Forschungs- und Entwicklungsarbeit Beiträge in der Lehre an Hochschulen. Im Rahmen des Jülicher Modells verfügt das IEF-3 über eine gemeinsame Berufung mit der RWTH Aachen, die durch Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten wahrgenommen wird. Zwei Berufungen mit der Fachhochschule Aachen Standort Jülich werden von Prof. Dipl.-Ing. Ludger Blum und Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters ausgeübt. Darüber hinaus besteht eine Lehrverpflichtung als Privatdozent mit der Universität Ulm, der PD Dr. rer. nat. Werner Lehnert nachkommt. Zwei weitere Lehraufträge mit der Fachhochschule Aachen Standort Jülich werden von Dr.-Ing. Bernd Emonts und Dipl.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing. Thomas Grube erfüllt.



Abb. 26 : Hochschulen mit Lehrbeiträgen von IEF-3-Mitarbeitern

Das Spektrum der gelehrt Themen reicht von der Vermittlung naturwissenschaftlicher Grundlagen und theoretischer Modellierungs- und Simulationsmethoden über technisches Detailwissen bis hin zur Charakterisierung technischer Anwendungen. Der Gesamtumfang der semesterweise durchgeführten, doppelstündigen Lehrveranstaltungen beläuft sich auf sieben Vorlesungen und drei Übungen. Darüber hinaus wird in jedem Sommersemester ein halbtägiges Praktikum durchgeführt. Die Anzahl der pro Veranstaltung und Semester teilneh-

menden Studenten beläuft sich auf 10 bis 50 Studierende. Zusätzlich leisten die Wissenschaftler des IEF-3 einen nennenswerten Beitrag zur Betreuung von Studien-, Diplom- und Doktorarbeiten. Bezogen auf den Berichtszeitraum 2007 und 2008 wurden 9 bzw. 11 Diplom-/Master- sowie 2 bzw. 2 Doktorarbeiten erfolgreich abgeschlossen.

2.1.1 Lehrveranstaltungen von Hochschullehrern mit Berufung

Der folgenden Tab. 1 können die wichtigsten Koordinaten der von Hochschullehrern des IEF-3 ausgerichteten Lehrveranstaltungen entnommen werden.

Name	Thema	Art/Umfang Semester		Hochschule
Prof. L. Blum	Brennstoffzellen – Die Zukunft der dezentralen Energieversorgung!?	V/2	WS	FH Aachen Standort Jülich
	Fuel Cells – The Future for Dispersed Power Supply!?	V/2	SS	
Prof. Dr. R. Peters	Basics and applications of chemical reaction theory – simulation of dynamic processes in energy systems with MATLAB/Simulink	V/2 Ü/2	WS	FH Aachen Standort Jülich
Prof. Dr. D. Stolten	Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen	V/2 Ü/2	WS	RWTH Aachen

Tab. 1: Lehrveranstaltungen von Hochschullehrern mit Berufung

2.1.1.1 Brennstoffzellen – Die Zukunft der dezentralen Energieversorgung!?

Herr Prof. Ludger Blum vertritt an der FH Aachen, Standort Jülich, das Fachgebiet Brennstoffzellentechnik. Im Diplomstudiengang Energie- und Umwelttechnik sowie im Masterstudiengang Energy Systems wird im Wahlpflichtfach „Brennstoffzellen für stationäre Anwendungen“ Verständnis für Funktion, Aufbau, Verhalten, Vorteile und Nachteile der verschiedenen Brennstoffzellentypen vermittelt sowie die Fähigkeit zur verfahrenstechnischen Auslegung von Brennstoffzellensystemen. Die Lehrinhalte sind: Grundlagen der Brennstoffzelle, Brenngasbereitstellung, Wirkungsgrade, Funktion und Aufbau der verschiedenen Brennstoffzellentypen, Anforderungen an die Brennstoffzellenanlage, Verfahrenstechnik verschiedener Brennstoffzellenanlagen für unterschiedliche Anwendungen, Energiebilanzierung eines Brennstoffzellensystems und Stand der Anlagentechnik. Pro Semester nehmen durchschnittlich 12 Studenten das Veranstaltungsangebot wahr.

2.1.1.2 Basics and applications of chemical reaction theory – simulation of dynamic processes in energy systems with MATLAB/Simulink

Herr Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters vertritt an der FH Aachen, Standort Jülich, das Fachgebiet Energieverfahrenstechnik. Im Fach „Basics and Applications of Chemical Reaction Theory –

Simulation of Dynamic Processes in Energy Systems with Matlab/Simulink“ werden die Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik und dynamische Simulationen von Reaktionsapparaten miteinander verknüpft. In Vorlesung und Übung werden als Beispiele die Brenngaserzeugung und die Brennstoffzellen-Systemtechnik für Brennstoffzellen-Antriebssysteme mit Methanol und für die Bordstromversorgung basierend auf Diesel herangezogen. Die Veranstaltung ist für die 30 – 40 Studenten des Studiengangs Master of Science in Energy Systems verbindlich.

2.1.1.3 Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen

Herr Prof.-Dr.-Ing. Detlef Stolten vertritt an der RWTH Aachen den Lehrstuhl für Brennstoffzellen. Die angebotenen Lehrveranstaltungen befassen sich mit der Umwandlung von regenerativen und fossilen Energieträgern zum Einsatz in Brennstoffzellen für den portablen, stationären und mobilen Bereich. Die verfahrens- und systemtechnischen Betrachtungen umfassen Hochtemperatur- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen sowie die Erzeugung der brennstoffzellenspezifischen Brenngase. Diese Aspekte werden von physikalisch-chemischen Grundlagenbetrachtungen begleitet. Systemanalytische Studien der Energieverfahrenstechnik einschließlich Kostenabschätzungen dienen einer ganzheitlichen Betrachtung mit Blick auf eine zukünftige Markteinführung. Im Wintersemester 2007/2008 nahmen knapp 50 Studenten an den Vorlesungen und Übungen teil. Im Rahmen der bestehenden Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich bietet der Lehrstuhl Studierenden die Möglichkeit zur Mitarbeit durch die Anfertigung von Studien- und Diplomarbeiten sowie durch projektbezogene Tätigkeiten als wiss. Hilfskraft.

2.1.2 Lehrveranstaltungen von Lehrbeauftragten an Hochschulen

Der nachfolgenden Tab. 2 können die wichtigsten Koordinaten der von Lehrbeauftragten des IEF-3 ausgerichteten Lehrveranstaltungen entnommen werden.

Name	Thema	Art/Umfang Semester		Hochschule
Dr. B. Emonts	Der Wasserstoff und seine Umwandlung über den Elektrolyse- und Brennstoffzellenprozeß	V/2	WS	FH Aachen Standort Jülich
	Elektrolyseur und Brennstoffzelle	P/4	SS	
Th. Grube	Basics and Applications of Chemical Reaction Theory – Simulation of Dynamic Processes in Energy Systems with Matlab/Simulink	Ü/2	WS	FH Aachen Standort Jülich
PD Dr. W. Lehnert	Brennstoffzellen – von den Grundlagen bis zur Anwendung	V/2	SS	Universität Ulm
	Elektrochemische Verfahrenstechnik	V/2	WS	

Tab. 2: Lehrveranstaltungen von Lehrbeauftragten an Hochschulen

2.1.2.1 Der Wasserstoff und seine Umwandlung über den Elektrolyse- und Brennstoffzellenprozeß

Dr. Bernd Emonts führt an der FH Aachen, Standort Jülich, im Fach Elektrolyseur und Brennstoffzelle eine Vorlesung sowie ein mehrstündiges Praktikum für kleine Gruppen (5 – 10 Studenten) durch. Dabei werden die elektrochemischen Grundlagen beider Umwandlungsprozesse hergeleitet, die technische Ausführung unterschiedlicher Gerätetypen erläutert und in der Praxis bewährte Anwendungen vorgestellt. Das anschließende Praktikum wird im IEF-3 an einem Energiespeichersystem mit Druckelektrolyseur und PE-Brennstoffzelle sowie Druckspeichern für Wasserstoff und Sauerstoff unter Anleitung durchgeführt. Dabei werden die wichtigsten Betriebsparameter von den Studenten dokumentiert und anschließend die Betriebskennlinien sowie die Gerätewirkungsgrade eigenständig bestimmt.

2.1.2.2 Brennstoffzellen – von den Grundlagen bis zur Anwendung

Privatdozent Dr. Werner Lehnert hält an der Universität Ulm Vorlesungen. Die Vorlesung „Brennstoffzellen - von den Grundlagen bis zur Anwendung“ im Rahmen des interdisziplinären Studienschwerpunktes Energietechnik für Studenten der Natur- und Ingenieurwissenschaften findet im Sommersemester statt. Nach einer Einführung in die verschiedenen Brennstoffzellentechnologien werden elektrochemische, chemische und physikalische Grundlagen behandelt. Ein Schwerpunkt ist die Beschreibung moderner Untersuchungsmethoden, beispielsweise Synchrotron- und Neutronenradiographie bzw. -tomographie, zur störungsfreien in-situ Darstellung von flüssigem Wasser in Zellen und Stacks. Darüber hinaus werden Technologien zur Wasserstoffbereitstellung, komplette Brennstoffzellensysteme und deren Anwendung betrachtet. Die Vorlesung wird durchschnittlich von 30 Studenten besucht.

2.1.2.3 Elektrochemische Verfahrenstechnik

Mit der Vorlesung „Elektrochemische Verfahrenstechnik“ wendet sich PD Dr. Werner Lehnert an Chemiker im Hauptstudium an der Universität Ulm. Diese Vorlesung wird im Wintersemester von 6 – 10 Studenten besucht. Schwerpunkte der Vorlesung liegen auf den Gebieten der Stoff- und Wärmetransportprozesse innerhalb der elektrochemischen Verfahrenstechnik und der energetischen Bilanzierung von Reaktoren. Anschließend werden beispielhaft verschiedene elektrochemische Reaktoren und deren Einsatz im industriellen Umfeld behandelt.

2.2 Weiterbildungs- und Informationsveranstaltungen

Das Veranstaltungsspektrum mit Bezug auf die Aspekte Weiterbildung und Information interessierter Zielgruppen ist so vielfältig wie deren Bedarfe. Um den an ein Forschungsinstitut gestellten Anforderungen nach Bildungs- und Informationsangeboten gerecht zu werden, führt das IEF-3 eine Vielzahl unterschiedlicher Veranstaltungen durch, wirkt an externen Veranstaltungen auf verschiedenen Ebenen mit oder arbeitet mit anderen Stellen vorbereitend, koordinierend bzw. beratend zusammen.

2.2.1 Durchführung von Seminaren und Praktika sowie von Informations- und Besichtigungsveranstaltungen

Die inhaltliche Ausrichtung von Veranstaltungen richtet sich nach den Erfordernissen und Wünschen der jeweiligen Zielgruppen. Dem zufolge reicht das Veranstaltungsspektrum von Informations- und Fortbildungsseminaren für Schüler, Studenten, Lehrer, Handwerker, Techniker, Ingenieure und Wissenschaftler bis hin zu Berufsfindungs- und Berufsorientierungspraktika für Schüler sowie Betriebs- und studienbegleitende Praktika für Studenten. Die Dauer der entsprechenden Veranstaltung kann bedarfsgerecht beginnend bei halbtägig auf mehrwöchig ausgedehnt werden. Die Tätigkeiten von Schülern oder Studenten während eines Praktikums können von der betreuten Begleitung des technisch-wissenschaftlichen Institutspersonals bis hin zur angeleiteten, selbständigen Bearbeitung ausgewählter praktischer Projekte reichen.

- Berufsorientierungs- und Schülerpraktika für Schüler (2007: 12 Schülerpraktikanten und 2008: 15 Schülerpraktikanten) aus Schulen der Region zum Thema „Fachberufe für die Brennstoffzellentechnik“
- Seminar für Schüler und Lehrer (2007: 13 Personen) der Studierendenakademie ProMiNat zum Thema „Energie aus Brennstoffzellen“ im Rahmen des Jülicher Forschungspraktikums
- Seminar für Schüler und Lehrer (2007: 40 Personen und 2008: 25 Personen) des Immanuel-Kant-Gymnasiums Dortmund zum Thema „Brennstoffzellensysteme und Wasserstoff“
- Informations- und Besichtigungsveranstaltungen für Interessierte (2007: 60 Veranstaltungen mit insgesamt etwa 1.200 Teilnehmern und 2008: 82 Veranstaltungen mit insgesamt über 1.400 Teilnehmern) zum Thema „Brennstoffzellentechnik“
- Erarbeitung einer interaktiven Bildschirmpräsentation „Brennstoffzellenforschung in Jülich“ und Einsatz des medialen Informationsangebots auf nationalen und internationalen Ausstellungen (2007: 4 Ausstellungen und 2008: 7 Ausstellungen)
- Präsentation des FuE-Themas „Brennstoffzellentechnik“ auf dem Jülicher Partner-Tag „Forschung und Mittelstand“
- Präsentation des FuE-Themas „Brennstoffzellentechnik“ auf der Konferenz „Wissenskommunikation der Zukunft“ der Zentralbibliothek im Forschungszentrum Jülich
- Mitwirkung bei der Entwicklung und Durchführung eines Schülerlabors „Wasserstoff und Brennstoffzellen“ für die erste Veranstaltungsreihe dieser Art im Jülicher Schülerlabor mit 7 ganztägigen Praktika, an denen insgesamt 150 Schüler der Jahrgangsstufen 10 - 13 teilnahmen

2.2.2 Mitwirkung an externen Veranstaltungen

Mitarbeiter des IEF-3 wirkten auf einer Reihe externer Veranstaltungen als eingeladene Referenten für Überblickvorträge oder zu ausgewählten Fachthemen aus dem Bereich „Brennstoffzellentechnik“ mit. Ein beispielhaftes Themenspektrum eines Fortbildungs- und Informationstages für Schüler, Studenten und Lehrer konnte während des 4. Deutschen Wasserstoff Congress 2008 (Abb. 27) in Essen präsentiert werden. Die ganztägige Veranstaltung lieferte etwa 150 Teilnehmern Wissenswertes über wissenschaftlich-technische Grundbegriffe und anwendungsbezogene Systeme sowie Informationen über Qualifizierungsmöglichkeiten und Berufsbilder zum Themenbereich „Wasserstoff und Brennstoffzellen“.



Abb. 27: Der Essener Fortbildungs- und Informationstag im Februar 2008

- Workshop für Entwickler und Anwender von Brennstoffzellen zum Thema „Lebensdauerprognose von Brennstoffzellen“ im Rahmen der WBzU-Veranstaltungen in Ulm
- Fachseminar für Wissenschaftler, Entwickler, Ingenieure und Erfinder aus dem Umfeld der Antriebstechnik zum Thema „Brennstoffzellen-Kleinantriebe“ im Rahmen der WBzU-Veranstaltungen in Ulm
- Vortrag für Fachleute und Interessierte zum Thema „Brennstoffzellen - Ausblick auf Einsatzfelder in der Gebäudetechnik, Stand der Entwicklung“ im Rahmen der Fachtagung des Fachverbands Elektro- und Informationstechnische Handwerke NRW in Dortmund
- Ausstellung von und Information über brennstoffzellentechnische Anwendungen im Rahmen der Veranstaltung „Forscherinnen und Forscher experimentieren, erklären, antworten“ der Stiftung Deutsches Technikmuseum Berlin
- Ausstellung von und Information über brennstoffzellentechnische Anwendungen im Rahmen der Veranstaltung „Highlights der Physik 2007“ des BMBF und der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Frankfurt
- Round-Table Gespräch zum Thema „Brennstoffzellen-Netzwerk Region Aachen?“ im Rahmen des Gesprächforums Brennstoffzelle im Industriepark Oberbruch
- Einsatz der interaktiven Bildschirmpräsentation „Brennstoffzellenforschung in Jülich“ auf nationalen und internationalen Ausstellungen (2007: 5 Veranstaltungen und 2008: 7 Veranstaltungen)

- Fortbildungs- und Informationstag für Schüler, Studenten und Lehrer im Rahmen des 4. Deutschen Wasserstoff Congress 2008 mit etwa 150 Teilnehmern
- Tutorial für Berufsanfänger und wissenschaftlich-technisch Interessierte zum Thema „Fuel Cells“ im Rahmen des Lucerne Fuel Cell Forum 2008
- NOW-Workshop „Bildung und Qualifizierung im Bereich Wasserstoff und Brennstoffzelle in Deutschland“ der Vertreter von Verbänden, Kammern, Bildungsträgern und Industrie zur Identifikation konkreter Bildungs- und Qualifizierungsmaßnahmen im Nationalen Innovationsprogramm (NIP)

2.2.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Der Aufbau, die Einrichtung und die Durchführung von Maßnahmen zur Aus- und Weiterbildung sowie zur Qualifizierung rund um das Thema „Brennstoffzellentechnik“ werden sowohl von der erzeugenden Industrie als auch von den relevanten Bildungseinrichtungen immer mehr in den Fokus des Interesses gerückt. Um diesem Anspruch gerecht zu werden, haben sich spezielle Initiativen gebildet, die mit ihrer fachspezifischen Kompetenz und bereits verfügbaren Angeboten für eine Zusammenarbeit zur Verfügung stehen.

- Mitarbeit in der Initiative Qualifizierung Brennstoffzelle (IQ-BZ) bei den Bemühungen um eine Umsetzung von Informations- und Qualifizierungsmaßnahmen für Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologien
- Anfertigung eines Projektangebotes durch der Initiative Qualifizierung Brennstoffzelle (IQ-BZ) zur Wahrnehmung von Aufgaben zum Thema „Information und Qualifizierung“ für ein Konsortium, das einen umfangreichen Projektvorschlag „Brennstoffzellen-Heizgeräte“ vorbereitet
- Fortführung der Aktivitäten des Konsortiums „Brennstoffzellen-Bildungsnetzwerk“ und weitere Pflege des gemeinsamen Internetportals
- Angebot und Vertrieb der CD-ROM „Brennstoffzelle“ durch das Bundestechnologiezentrum für Elektro- und Informationstechnik e.V., Oldenburg und die Vogel Industrie Medien GmbH, Würzburg mit dem Ziel der Informationsweitergabe, Akzeptanzsteigerung und Weiterbildung
- Anpassung der bereitstehenden Lehrmodule an die Erfordernisse zu bedienender Kunden
- Unterstützung und Einbindung von Ausbildungs- und Kompetenzzentren (WBzU und RAG Bildung) bei der Planung und Durchführung gemeinsamer Schulungsveranstaltungen am Ort des jeweiligen Zentrums
- Vorbereitung, Koordination und Durchführung eines Fortbildungs- und Informationstages für Schüler, Studenten und Lehrer im Rahmen des 4. Deutschen Wasserstoff Congress 2008 gemeinsam mit der Universität Duisburg und dem WBzU sowie der EnergieAgentur.NRW
- Vorbereitung und Koordination von Fortbildungs- und Informationstagen für Schüler, Studenten, Lehrer und Bürger im Rahmen der 18. World Hydrogen Energy Conference 2010 gemeinsam mit Vertretern der Universität Duisburg und des WBzU sowie der EnergieAgentur.NRW

- Mitarbeit bei der Anfertigung einer Projektskizze durch die Hertener Technologieentwicklungs- und Vermögensverwaltungsgesellschaft zur Konzeption einer Qualifizierungsmaßnahme „Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Service-Techniker“
- Arbeitskreisgründung - am 26. August 2008 im ZukunftsZentrum Herten - und Mitarbeit bei Maßnahmen der Hertener Technologieentwicklungs- und Vermögensverwaltungsgesellschaft sowie der RAG-Bildung zur Qualifizierung Brennstoffzelle/Wasserstoff für den Kreis Recklinghausen und die Emscher-Lippe-Region

Schülerlabor

Das Jülicher Schülerlabor hat sich zur Aufgabe gemacht, Schüler durch selbständiges Experimentieren auf anschauliche Weise auch in die Welt des Wasserstoffs und der Brennstoffzelle einzuführen. Dazu wurden fünf Versuche entwickelt und ausgearbeitet, mit denen die Schüler zur theoretischen und praktischen Lösung der folgenden Aufgaben animiert werden:

- Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser
- Aufbau einer low-cost Brennstoffzelle
- Charakterisierung einer Brennstoffzelle
- Bestimmung des Wirkungsgrades eines Elektrolyseurs und einer Brennstoffzelle

Die betreute Durchführung der Experimente im dafür ausgestatteten Schülerlabor (Abb. 28) erfordert von den Experimentatoren Kenntnisse aus dem Chemie- und Physikunterricht und wird von Schülerinnen und Schülern ab Jahrgangsstufe 10 mit einem Zeitaufwand von etwa 3 Doppelstunden angegangen.



Abb. 28: Schüler experimentieren im Schülerlabor zu den Themen „Wasserstoff“ und „Brennstoffzelle“

2.3 Schulungsunterlagen

Auf der Grundlage der dreijährigen Projektstätigkeit sowie der Präsentationstätigkeiten auf den Ebenen Hochschulausbildung sowie wissenschaftlich-technische Tagungen ist das IEF-3 in der Lage, umfangreiches Schulungsmaterial zur Verfügung zu stellen, das dem aktuellen Stand von Forschung, Entwicklung, Demonstration und Anwendung entspricht. Dies umfasst das über den VOGEL Buchverlag vertriebene multimediale Lernprogramm „Brennstoffzellen“ (ISBN 3-8023-1991-5) sowie zahlreiche themenspezifische PowerPoint-Präsentationen. Vorhandene Betriebs, Wartungs- und Fehlersuchanweisungen beziehen sich auf Testapparaturen für Brennstoffzellen und Systemkomponenten, die im Zuge von Umbau- und Ausbaumaßnahmen zurückgebaut wurden. Die Beschreibungen zum Aufbau, zur Durchführung und Bewertung von Versuchen zur Wasserspaltung mittels Elektrolyse und zur Wasserstoffumsetzung mittels Brennstoffzelle stammen aus dem Jülicher Schülerlabor und dienen in erster Linie zur Heranführung von Schülern an die selbständige Durchführung von Experimenten.

2.4 Schulungsanlagen

Aktuell stehen dem IEF-3 zwei in Abb. 29 dargestellte, praxisnahe Experimentiermodule für die Arbeit mit Anzulehrenden zur Verfügung. Ein System mit Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) einer elektrischen Leistung von 2 kW ist modular aufgebaut und eignet sich besonders zur Erläuterung der Funktionen sowie zur Demontage und Montage einzelner Baugruppen und wichtiger Systemkomponenten. Dabei werden Fachwissen und praktischer Umgang mit Armaturen und Geräten aus den Fachgebieten Mechanik, Verfahrens-, Energie-, Wärmeübertragungs- und Elektrotechnik sowie Chemie und Physik vermittelt.

Das betriebsbereite Energiespeichemodul verfügt über einen alkalischen Druckelektrolyseur (AEL: 1 kW @ 30 bar), eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC: 0,5 kW) und Druckspeicher für Wasserstoff und Sauerstoff (H_2 : 10 l @ O_2 : 5 l) samt Leistungselektronik und Software-programmierter Steuerung (SPS). Das System erlaubt die Charakterisierung der beiden elektrochemischen Wandler AEL und PEFC sowie das Studium der Systemeigenschaften. Dabei ist insbesondere die Energiespeicherfunktion in Form von komprimiertem Wasserstoff von Interesse. Ein ausgearbeitetes Manuskript führt in die Gerätefunktionen ein und bereitet auf konkrete Aufgabenstellungen zur Ermittlung von Kennlinien, Energieflüssen und Wirkungsgraden vor.

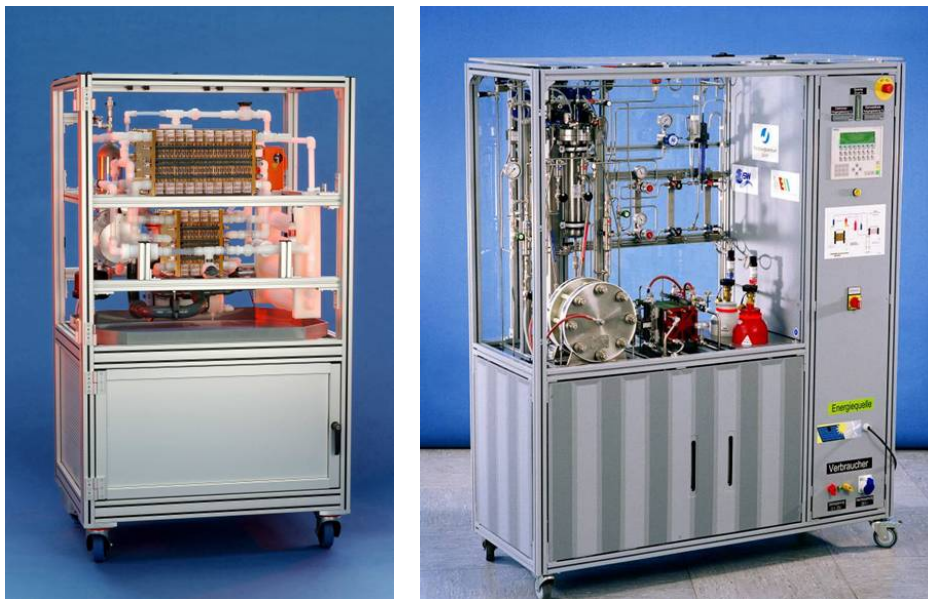
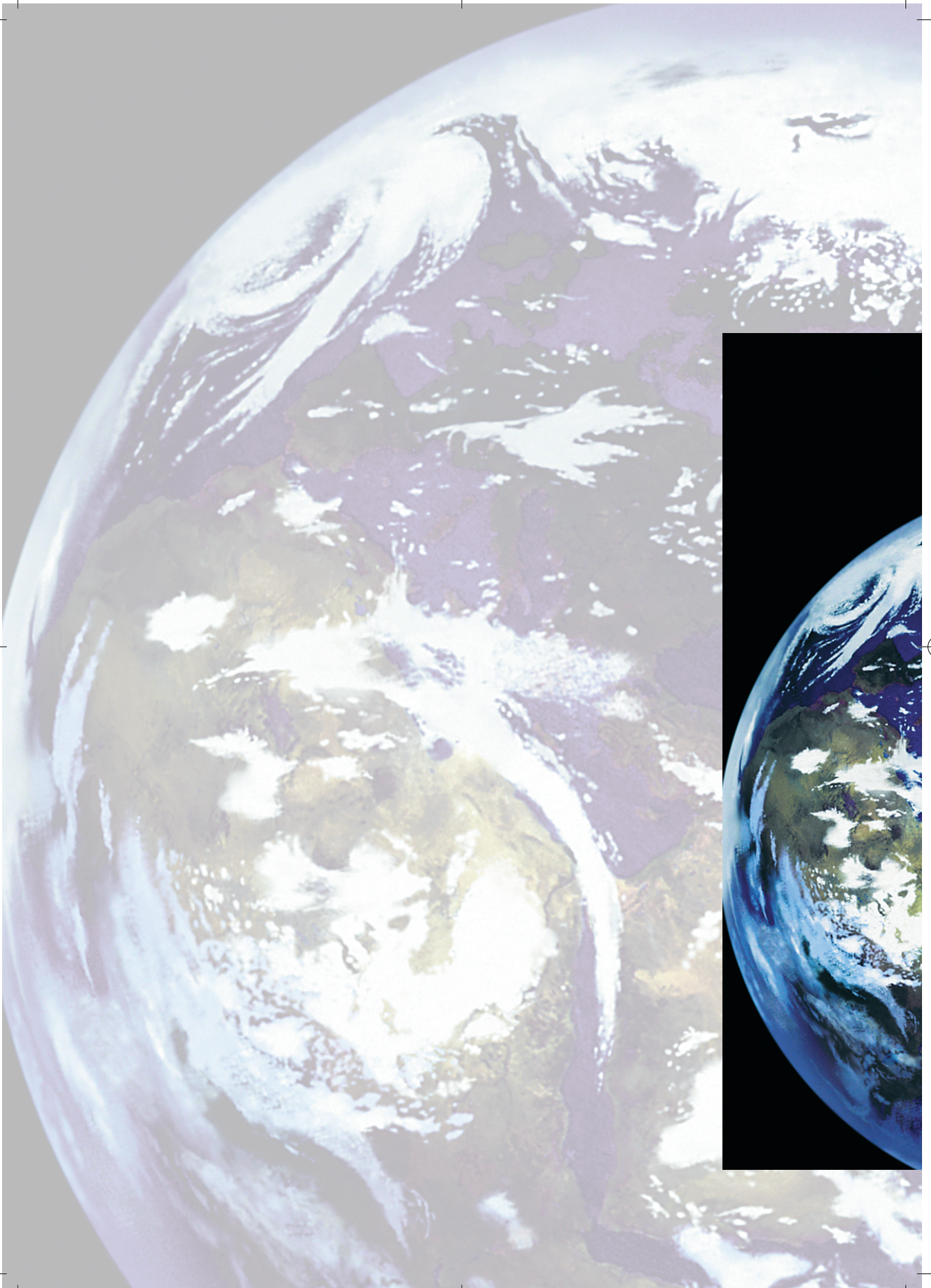


Abb. 29: Praxisnahe Experimentiermodule: DMFC-System (links) und Energiespeichemodul (rechts)



3

Berichte

Wissenschaftlich- technische Berichte

- Schwerpunktthema Direktmethanol-Brennstoffzellen
- Schwerpunktthema Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
- Schwerpunktthema Festoxid-Brennstoffzellen
- Schwerpunktthema Brenngaserzeugungssysteme
- Querschnittsthema Verfahrens- und Systemanalyse
- Querschnittsthema Analytik
- Querschnittsthema Qualitätsmanagement

3.1 Schwerpunktthema Direktmethanol-Brennstoffzellen

3.1.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

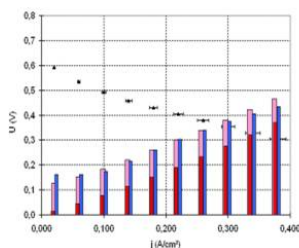
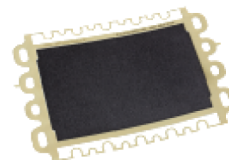
Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFCs) sind für kleine, mobile Anwendungen z. B. im Bereich des Material Handlings aufgrund der größeren Reichweite und der einfachen Betankung kurz- bis mittelfristig eine interessante Alternative zu den derzeit eingesetzten Bleibatterien. Das IEF-3 hat daher einen deutlichen Schwerpunkt auf die Erforschung und Entwicklung der DMFC-Technologie gesetzt.

Schwerpunkte der Arbeiten bilden die Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades, der Leistungsdichte und der Haltbarkeit bei einer Reduzierung der Herstellkosten. Um diese Ziele zu erreichen ist die Identifikation von Degradationsmechanismen, die Reduzierung der Werkstoff- und Herstellkosten für Stackkomponenten und MEAs, die Erhöhung der Qualität und die Beherrschung einer hoch-integrierten Herstellungstechnik notwendig. Die Herausforderung im Rahmen der Anwendung liegt in der optimalen Einbindung der Brennstoffzelle in Energie-(Hybrid)-Systeme und der Realisierung eines geschlossenen Wasserhaushalts im Systembetrieb. Wichtige flankierende Aktivitäten fallen in den Bereich der Analytik im Rahmen von Untersuchungen zu Struktur-Wirkungsbeziehungen von Funktionsschichten und der ortsaufgelösten elektro- und physikochemischen Charakterisierung von Brennstoffzellenkomponenten.

3.1.1.1 MEA-Entwicklung und Herstellung

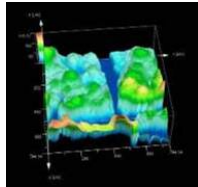
Vorraussetzung für den Markteintritt von DMFCs im Bereich portabler und kleiner mobiler Anwendungen ist neben einer hohen Leistungsdichte und ausreichenden Langzeitstabilität, auch ein mit bestehenden Techniken vergleichbares Kostenniveau. Die spezifische elektrische Leistung der MEA hat einen direkten Einfluss auf die Größe des Brennstoffzellenstacks und somit auf die Leistungsdichte und die Kosten des Gesamtsystems. Kostentreiber sind insbesondere die Edelmetallkatalysatoren für die Elektrokatalyse in den Elektroden.

So konzentrieren sich die Arbeiten im Bereich der Weiterentwicklung von MEA-Komponenten auf die Optimierung des Medientransports und der elektrischen Eigenschaften in den einzelnen Funktionsschichten, um damit die Leistung und den Wirkungsgrad der MEAs zu verbessern und einen stabilen DMFC-Betrieb unter Last auch bei niedrigen Luftvolumenströmen (und ausgeglichenem Wärmehaushalt) zu realisieren.



Diese Arbeiten werden durch elektrochemische und strukturelle Untersuchungen unterstützt. Dabei müssen insbesondere in der elektrochemischen Charakterisierung einer MEA die Zusammenhänge zwischen den Eingangsgrößen, wie z.B. den Betriebsparametern, und den Beobachtungsgrößen, wie z.B. die Zellspannung, analysiert und das Systemverhalten beschrieben werden. Dabei muss die Charakterisierung das Zusammenspiel der in der MEA ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse, wie elektroche-

mische Reaktion, Methanolpermeation und Wasserverdampfung, berücksichtigen und die Zusammenhänge mit den Betriebsparametern mathematisch beschreiben können.



Die Entwicklung, der Aufbau und die Anwendung spezieller Messmethoden zur Strukturanalyse von Komponenten der MEA sowie zur Charakterisierung von Stacks und Einzelzellen wird besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Hierbei steht die Aufklärung von Alterungseffekten der MEA an erster Stelle.

Im Bereich der Weiterentwicklung von Herstellverfahren für Komponenten der MEA konzentrieren sich die Arbeiten auf die kontinuierliche, maschinelle Herstellung von Gasdiffusionselektroden (GDEs) und hierbei auf die Entwicklung von geeigneten Katalysatorpasten für die Applikation der Katalysatorschicht auf Diffusionsschichten mittels unterschiedlicher Beschichtungstechniken im Technikumsmaßstab.



3.1.1.2 Stack- und Systementwicklung



Die DMFC-Stackentwicklung arbeitet an der Schnittstelle von MEA-Entwicklung, MEA-Charakterisierung und Systemtechnik. Dabei liegt ein wichtiges Arbeitsfeld in der Kommunikation und im Abgleich der Entwicklungsziele unter den unterschiedlichen Arbeitsgebieten. Die praktischen Arbeiten gliedern sich in die Arbeitsfelder: Auslegung, Konstruktion, Fertigung, Montage und Test mit dem Ziel langzeitstabile, leistungsfähige DMFC-Stacks zu entwickeln, die mit geringen Luftüberschüssen betrieben werden können.

In der Systemtechnik stehen die Auslegung und der Bau effizienter Brennstoffzellenenergiesysteme auf der Basis von DMFCs im Vordergrund. Dies erfordert detaillierte Kenntnisse von der Zelle bis zur gesamten Anlage, was eine Herausforderung an die Entwicklung darstellt. Schwerpunkte hierbei sind die Entwicklung neuer Anlagenkonzepte, deren Test und Bewertung, die Entwicklung von Systemkomponenten zusammen mit der Industrie sowie Test und Entwicklung von Steuer- und Regelungskonzepten.



3.1.1.3 Modellierung

Ziel der DMFC Modellierung ist das grundlegende Verständnis der physikalisch-chemischen Prozesse auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen einerseits, und der Einsatz dieser Erkenntnisse für die Weiterentwicklung der DMFC andererseits. Die numerischen und analytischen Modelle für Zellen und Stacks basieren auf grundlegenden fluiddynamischen und elektrochemischen Gesetzen. Ziel der Modellbildung ist es, das Verständnis der physikalischen Vorgänge im Zell- und Stackbetrieb zu vergrößern und Maßnahmen zur Optimierung zu testen.

3.1.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.1.2.1 MEA-Entwicklung

Membran-Elektroden-Einheiten bestehen aus mehreren Schichten, die ihre jeweilige Aufgabe optimal erfüllen müssen und darüber hinaus auch in Wechselwirkung miteinander funktionieren müssen. Ziel der Entwicklung ist zum einen eine hohe Leistungsdichte bei vergleichbar hoher Einzelzellspannung, zum anderen ein stabiles Spannungsniveau unter Last, insbesondere auch bei niedrigen Luftvolumenströmen, damit das DMFC-System bis zu 35 °C Umgebungstemperatur wasserautark betrieben werden kann.

Gasdiffusionsschichten

Gasdiffusionsschichten werden üblicherweise durch Rakeln einer Kohlenstoff-PTFE-Paste auf ein geeignetes Kohlenstoffsubstrat hergestellt. Die Paste enthält normalerweise PTFE, damit die herzustellende Diffusionsschicht im Betrieb gegen Flutung der Poren geschützt ist. PTFE stellt besondere Anforderung an die Entwicklung und Realisierung von stabilen, homogenen Pasten. So darf die Trennung zwischen PTFE und Lösemittel bei der Herstellung noch nicht stattfinden. Dieses Problem wurde noch dadurch verschärft, dass der Hersteller der PTFE-Dispersion seine Rezeptur umstellte, um das aus ökologischen Gründen bedenkliche perfluorierte Tensid APFO nicht mehr einsetzen zu müssen. Dies hatte zur Folge, dass die Zusammensetzung der Dispersion umgestellt werden musste. Mit der neuen Dispersion war es zunächst nicht möglich, stabile, maschinell verarbeitbare Pasten herzustellen. Das Herstellverfahren wurde daher grundlegend untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine Entmischung der Paste dann auftrat, wenn die Paste sich durch den Energieeintrag beim Rühren auf mehr als 30 °C erwärmte. Durch Dispergieren des Ansatzes in einem Kühlmantelgefäß bei 10 °C konnte die eingebrachte Energie sofort abgeführt und das Aufheizen der Paste vermieden werden. Mit diesem neuen Verfahren konnte die Paste stabilisiert werden und die PTFE-Verteilung war ebenso homogen wie zuvor mit der APFO-haltigen PTFE-Dispersion.

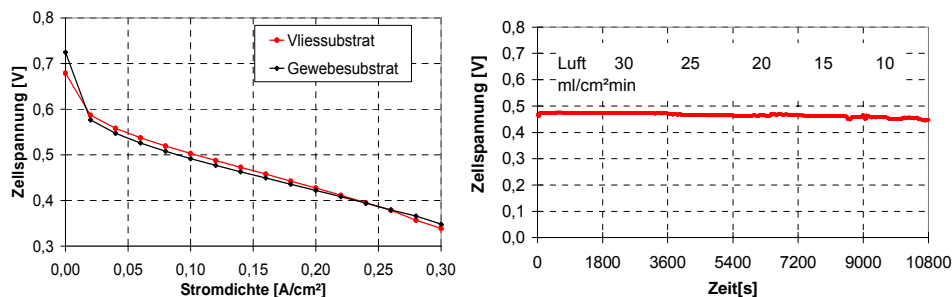


Abb. 30: Strom-Spannungskennlinien mit Vliessubstrat und Gewebesubstrat sind vergleichbar (70 °C, Anode: 1 M MeOH, 0,21 ml/(cm²min), Kathode: Luft, 37 ml/(cm²min); links), Stabilität der Zellspannung bis zu niedrigen Luftvolumenströmen (70 °C; 0,14 A/cm², Anode: 1 M MeOH, 0,21 ml/(cm²min); rechts)

Als Substrat für die Elektroden wurde bislang Kohlenstoffgewebe verwendet, das sehr gute Diffusionseigenschaften hat, jedoch sehr flexibel ist und dadurch wenig zur mechanischen Stabilität der MEA beiträgt. Daher wurde die Herstellung von Gasdiffusionselektroden auf steiferen Materialien, wie zum Beispiel Kohlenstoffvlies, getestet. Durch Kombination unterschiedlicher Vliesmaterialien können MEAs gefertigt werden, die in der Leistung vergleichbar zu den zurzeit eingesetzten MEAs mit Kohlenstoffgewebe als Diffusionsschicht sind und auch bei niedrigem Luftvolumenstrom eine konstante Spannung haben (Abb. 30).

Katalysatoren

Kohlenstoffgeträgerte Katalysatoren für Brennstoffzellen wurden ursprünglich meist auf dem Ruß XC72 als Träger hergestellt. Dabei waren zuletzt Edelmetallbeladungen bis zu 60 Gew. % kommerziell erhältlich. Mittlerweile sind Katalysatoren auf Kohlenstoffträgern mit besonders hoher spezifischer Oberfläche und auch Katalysatoren mit besonders hohem Edelmetallanteil bis zu 80 Gew. % kommerziell erhältlich. Diese Katalysatoren versprechen höhere Katalysatoraktivität. Daher wurden eine Reihe neuer Katalysatoren unter Beibehaltung des Edelmetallgehaltes von 2 mg/cm² Pt auf der Kathode und 2,5 mg/cm² PtRu auf der Anode getestet.

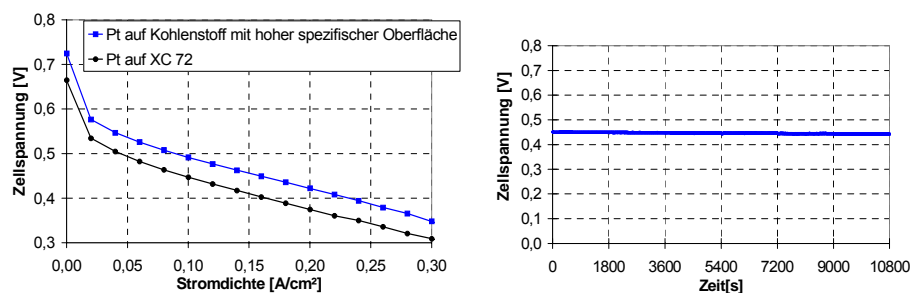


Abb. 31: Spannungsgewinn durch neuen Kathodenkatalysator (70 °C, Anode: 1 M MeOH, 0,21 ml/cm²/min, Kathode: Luft, 37 ml/(cm²min); links), Stabilität der Zellspannung bis zu niedrigen Luftvolumenströmen (70 °C; 0,14 A/cm², Anode: 1 M MeOH, 0,21 ml/(cm²min); rechts)

Während die neuen Kathodenkatalysatoren zu einer besseren Leistung unter allen Bedingungen führten (Abb. 31 links), waren die Unterschiede bei den Anodenkatalysatoren nur unter den besonders kritischen Testbedingungen bei niedrigem Luftvolumenstrom zu erkennen. Mit den besten Katalysatoren wird hier bis zu einem Luftvolumenstrom von 10 ml/(cm²min) herab eine stabile Zellspannung erhalten (Abb. 31 rechts). Hier bestehen jedoch starke Wechselwirkungen zwischen der Diffusionsschicht und der Katalysatorschicht. Die auf den im IEF-3 hergestellten Diffusionsschichten auf Basis von Carbonegewebe erfolgreich eingesetzten Katalysatoren lieferten auf Diffusionsmedien eines Fremdherstellers keine optimalen Ergebnisse. Hier konnten durch Wahl eines anderen Katalysatortyps bessere Ergebnisse erzielt werden. Durch die Auswahl an leistungsstarken Katalysatoren besteht jetzt die Möglichkeit, für unterschiedliche Diffusionsmedien jeweils den am besten geeigneten Katalysatortyp auszuwählen. In Langzeittests bis zu 1.000 Stunden wurden keine Unterschiede zwischen den getesteten Katalysatoren gefunden. Es können daher die leistungsstärksten und betriebssichersten Katalysatoren eingesetzt werden.

Elektrochemische MEA-Charakterisierung

Das grundsätzliche Ziel der Charakterisierung einer MEA ist die Zusammenhänge zwischen den Eingangsgrößen, z.B. den Betriebsparametern, und den Beobachtungsgrößen, der Zellspannung, zu analysieren und das Systemverhalten zu beschreiben. Muss das System im Betrieb Nebenbedingungen erfüllen, wird zum Beispiel ein bestimmter Wirkungsgrad gefordert, so hat dies in der Regel einen großen Einfluss auf die Art der notwendigen Betriebsführung des Systems.

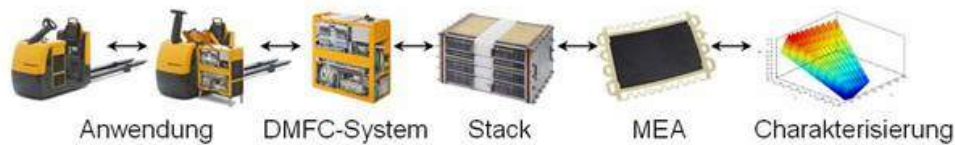


Abb. 32: Von der Anwendung zur MEA- Charakterisierung. Für die elektrochemische Charakterisierung ist die Gesamtbetrachtung wichtig

Die intensivierte Zusammenarbeit zwischen MEA-Charakterisierung, Stack- und Systementwicklung hat zu der Erkenntnis geführt, dass viele der bisherigen Ergebnisse von Charakterisierungsmessungen für die jeweilige Anwendung hinterfragt werden müssen, weil sich die untersuchten MEAs unter den Bedingungen in einem Anwendungssystem anders verhalten als unter den Bedingungen, die in der Regel in Testsystemen für die Charakterisierung eingestellt werden. Für den Einsatz von DMFC-Systemen in Horizontalkommissionierern wurde daher aus dem Anforderungsprofil an den Kommissionierer ein Verfahren abgeleitet, mit dem MEAs zukünftig auf ihre Eignung in solchen Systemen untersucht werden können und mit dem die in Testsystemen notwendige Betriebsführung berechnet werden kann. Erst mit dieser speziellen Betriebsführung können die Messdaten vom Testsystem mit denen des späteren Anwendungssystems verglichen werden.

Entscheidend bei der Entwicklung war, dass die vollständige Kette vom Kommissionierer über das DMFC- System und den Stack bis hin zu den MEAs betrachtet wurde und aus den jeweiligen Anforderungsprofilen ein MEA- Charakterisierungsverfahren abgeleitet wurde (Abb. 32).

Der größte Anreiz für die Umrüstung eines batteriebetriebenen Kommissionierers auf DMFC-Betrieb liefert das Verhältnis aus kurzer Ladezeit, also der Befüllung mit Methanol, und der langen Betriebszeit, die im Wesentlichen von der Tankgröße und dem Wirkungsgrad des Systems abhängt. Im Vergleich zu Bleibatterien ergeben sich hier deutliche Vorteile. Damit dieser Vorteil voll zur Geltung kommt, muss die Anwendung mit reinem Methanol und nicht mit einem Methanol-Wassergemisch als Betriebsstoff auskommen. Das für den internen Kreislauf benötigte Wasser muss also in dem Maße aus dem Abluftstrom zurück gewonnen werden, dass nur das Reaktionswasser die Anwendung verlässt. Diese Anforderung erzwingt für die Charakterisierung eine zeitaufgelöste Wasserbilanzierung. Um die Betriebsdauer der Anwendung weiter zu vergrößern, muss diese einen möglichst großen Wirkungsgrad für die Umwandlung der chemischen Energie im Methanol in elektrische Energie aufweisen. Die Untersuchungen erfordern somit zusätzlich zeitaufgelöste Verfahren mit denen der elektrochemische Methanolumsatz und die Verlustprozesse quantifiziert werden können.

Aus den obigen Überlegungen ergibt sich, dass die Charakterisierung das Zusammenspiel der in der MEA ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse aufklären und mathematisch beschreiben können muss. Dabei müssen elektrochemische Reaktion, Methanolpermeation und Wasserverdampfung in Zusammenhang mit unterschiedlichen Betriebsparametern in geeigneten Testzellen zeitgleich untersucht werden. Mit dem im IEF-3 entwickelten Verfahren kann diese Anforderung erfüllt werden. Zudem lässt sich zeigen, dass in den bisherigen Messungen, z.B. in den $U(j)$ -Kennlinienmessungen die angesprochenen Prozesse nicht im thermischen Gleichgewicht sind. Dies ist jedoch eine wichtige Voraussetzung für den späteren Betrieb in einem DMFC-System, in dem keine Heizung zur Verfügung steht.

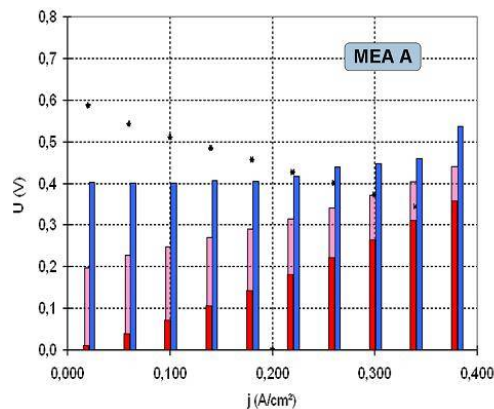


Abb. 33: In einem Teststand gemessene $U(j)$ -Kennlinie mit ungekoppelten Betriebsparametern. Die roten (rosa) Balken geben die Wärmequellenstärke der elektrochemischen Reaktion (Methanolpermeation) und die blauen Balken die Stärke der Wärmesenke durch die Wasserverdampfung in der MEA wieder

In Abb. 33 ist deutlich zu erkennen, dass die Wärmequellen (rote und rosa Balken) nicht mit den Wärmesenken (blauen Balken) im Gleichgewicht stehen. Die Differenz wird in einem Testsystem gewöhnlich mit einer Heizung kompensiert. Dies hat zur Folge, dass die untersuchten MEA-Zustände nur mit einer Heizung realisierbar sind. In einem DMFC-Systembetrieb sind sie nicht einstellbar und daher irrelevant.

Das entwickelte Charakterisierungsverfahren ermittelt über neuartige Messprotokolle die benötigten Informationen über die notwendige Kopplung zwischen den Betriebsparametern und ermöglicht so die Identifikation der Zustände, die ohne Heizung stabil sind. Wie in Abb. 34 dargestellt ist, können auf diese Weise die Wärmebeiträge der genannten Prozesse untereinander ins Gleichgewicht gebracht werden, so dass diejenigen MEA-Zustände untersucht werden, die für die Anwendung in einem DMFC-System relevant sind.

Im Berichtszeitraum wurde das neue Charakterisierungsverfahren entwickelt, ein eigener Messraum mit den erforderlichen Testeinrichtungen aufgebaut und in Betrieb genommen. Seit Mitte 2008 wird dieses Verfahren nun im Rahmen der MEA-Entwicklung für Serienmessungen eingesetzt.

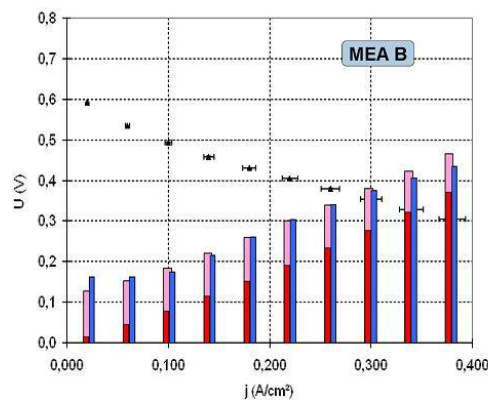


Abb. 34: In einem Teststand gemessene $U(j)$ -Kennlinie mit gekoppelten Betriebsparametern. Die roten (rosa) Balken geben die Wärmequellenstärke der elektrochemischen Reaktion (Methanolpermeation) und die blauen Balken die Stärke der Wärmesenke durch die Wasserverdampfung in der MEA wieder

Neben der Weiterentwicklung der vorhandenen Charakterisierungsverfahren mit den Stack- und Systementwicklern wurden zusammen mit der MEA-Entwicklung der Ablauf, bestehend aus MEA-Fertigung, Probennahme, Dokumentation und Charakterisierung, standardisiert und beschleunigt. Dies waren die Voraussetzungen für eine deutliche Steigerung der Reproduzierbarkeit und damit der Zuverlässigkeit von Messergebnissen. Kam es in 2005 noch vor, dass vergleichbare MEAs in unterschiedlichen Testständen sehr unterschiedliche Ergebnisse lieferten, siehe Abb. 35, können heute durch die Steigerung der Reproduzierbarkeit mittlerweile völlig neue Werkzeuge genutzt werden.

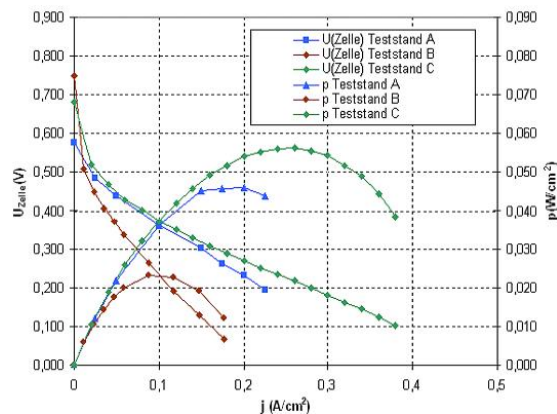


Abb. 35: Stand 2005: Einige der vergleichbar hergestellten Proben lieferten in unterschiedlichen Testständen unterschiedliche Ergebnisse

So ist jetzt der Einsatz von statistischen Untersuchungen möglich, weil in relativ kurzer Zeit eine größere Probenmenge wiederholt untersucht werden kann (Abb. 36). Auf diese Weise

lässt sich beispielsweise ermitteln, ob die Messergebnisse normal verteilt sind oder nicht. Für die Unsicherheitsbetrachtungen der Ergebnisse von weiterführenden Rechnungen auf der Basis der Messergebnisse ist diese Frage von großer Bedeutung.

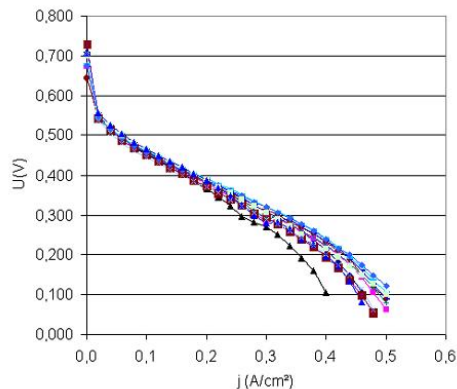


Abb. 36: U(j)-Kennlinien von 27 Proben, die jeweils drei Mal untersucht wurden. Im Arbeitsbereich zwischen 50 mA/cm² und 250 mA/cm² kann nun die statistische Verteilung untersucht werden

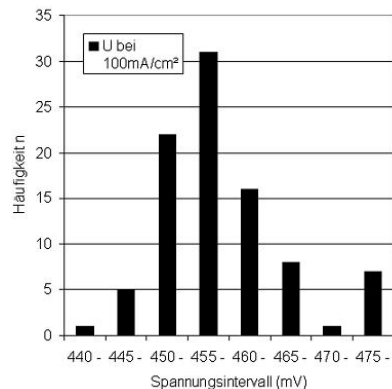


Abb. 37: Darstellung der Häufigkeitsverteilung der Spannungswerte der untersuchten 27 MEAs

Die Häufigkeitsverteilungen (Abb. 37) können nun untersucht werden und Hinweise auf den Einfluss von Effekten bei der MEA-Herstellung oder anderen Bereichen liefern. Wenn alle Prozesse wie erwartet funktionieren, würde man an dieser Stelle eine Gauss-Verteilung erwarten.

Alterungsuntersuchung

Ein Schwerpunkt der Alterungsexperimente lag in der systematischen Untersuchung gealterter, ausgewählter Stack-MEA's aus dem Elektrofahrzeug JuMOVE 2, das in 2007 mit einem DMFC-System aufgebaut wurde (s. IEF-3 Report 2007), im Vergleich mit ungealterten MEA's und in der systematischen Untersuchung der Leistungsver schlechterung während der Stillstandsphasen.

Post-Mortem-Analyse von Stack-MEAs: Die Stack-MEAs zeigten nach Ausbau bei allen Komponenten visuell erkennbare Veränderungen, die während des Scooter-Betriebs entstanden. Diese Anomalien wurden mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) in der Zentralabteilung für Chemische Analysen (ZCH) untersucht. Das qualitative Ergebnis ist in Abb. 38 zusammengefasst. Als Ursache für die kupferhaltigen Ablagerungen sind die Kupferkontakte der Einzelzellen identifiziert worden, die inzwischen durch Edelstahl ersetzt wurden. Aluminium, Silizium und Phosphor sind sowohl im Kathodenrahmen als auch in den Sigraflex-Bipolarplatten vorhanden. Das Rahmenmaterial und die Sigraflex-Bipolarplatten enthalten auch Eisen und Chlorid. Die verschiedenen Materialien werden zwar bereits vorbehandelt, aber es gelangen immer noch Verunreinigungen wie Schwermetalle und Komplexbildner

(insbesondere Chlorid) in die Stack-MEA's. Die Vorbehandlungsmethoden müssen also weiter verbessert und Materialien gegebenenfalls substituiert werden.

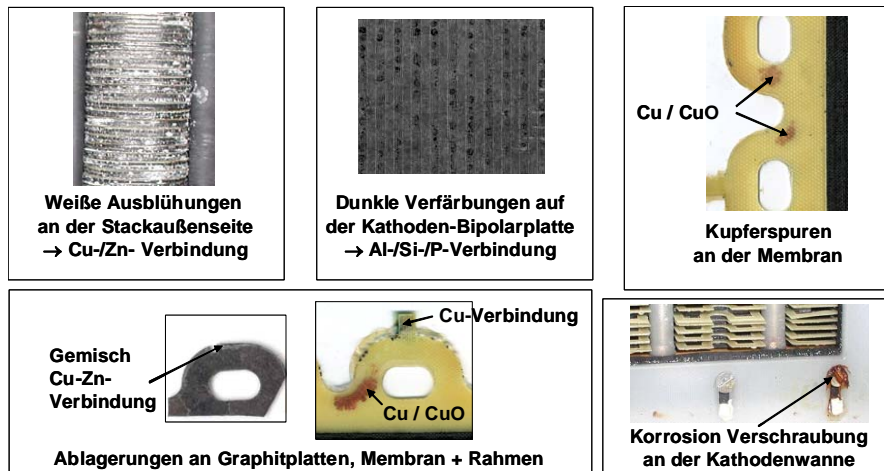


Abb. 38: Ergebnis der RFA-Untersuchung von MEA- und Stackkomponenten nach dem Scooter-betrieb in JuMOVE2

Aufgrund inhomogener Betriebsbedingungen wie zum Beispiel ungleichmäßiger Verteilung der Medien über die Elektrodenflächen sind die lokale Stromdichte, die lokale Überspannung und damit auch die lokale Alterung einer Scooter-MEA ortsabhängig. Dies wurde überprüft, indem ausgewählte Scooter-MEA's in je 6 Stücke zerteilt wurden und daraus kleine MEA's mit jeweils 18 cm² aktiver Fläche herauspräpariert wurden.

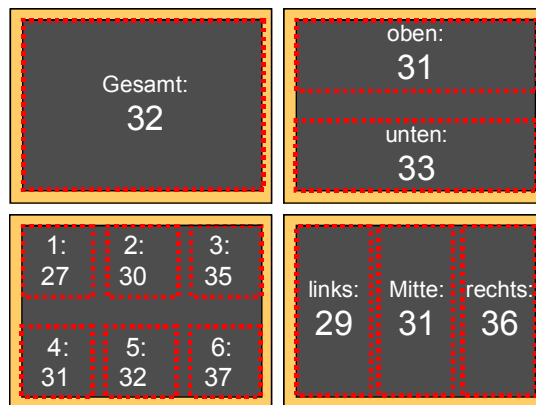


Abb. 39: Mittelwert der Leistungen in mW/cm² von 7 gealterten Scooter-MEA's aus dem JuMOVE2-Stack, von den Anoden aus gesehen

Die elektrochemische Charakterisierung dieser Teilstücke ergab, dass die durchschnittliche Leistung der Scooter-MEA's nach 500 Stunden Betriebsdauer nur noch 32 mW/cm² beträgt,

also ein Drittel des Ausgangswertes (siehe Gesamtleistung in Abb. 39). Die Leistungsverteilung über die Fläche der Scooter-MEA's ist tatsächlich inhomogen, wie Abb. 39 zeigt: Von der Anodenseite aus gesehen steigt die Leistung von links nach rechts deutlich an, während im unteren Teil der Scooter-MEA's (Lufteinlass, Methanolauslass) die Leistung geringfügig größer ist.

Da sich die korrodierten Kupferflaschen im linken Teil der MEA befinden, könnte eine Vergiftung des Katalysators mit Kupfer für die geringere Leistung im linken MEA-Bereich verantwortlich sein. Um die Kupferverteilung und die Verteilung anderer Schwermetalle sowie eine mögliche Korrosion der Katalysatormetalle Ruthenium und Platin zu untersuchen, wurden die Katalysatorschichten nach den elektrochemischen Experimenten abgekratzt und einer Elementanalyse mit ICP-OES (ZCH) unterzogen.

Die Elementanalyse ergab einen durchschnittlichen Rutheniumverlust in der Anode von 15 % oder $0,13 \text{ mg/cm}^2$ des ursprünglichen Anteils. Von dieser Rutheniummenge finden sich 90 % ($0,12 \text{ mg/cm}^2$) in der Kathode wieder, die vor dem Betrieb aus reinem Platinkatalysator bestand. Es findet also während des Betriebs signifikante Rutheniumkorrosion in den Anoden und eine Migration des Rutheniums durch die Membran zur Kathode statt. Die gemessenen Änderungen der Katalysatorzusammensetzungen gelten für die gesamte Katalysatormasse. Da die Rutheniumkorrosion und –ablagerung aber auf der Oberfläche der Katalysatorteilchen abläuft, ist der Effekt erheblich größer und führt zu hohen Überspannungsverlusten an beiden Elektroden.

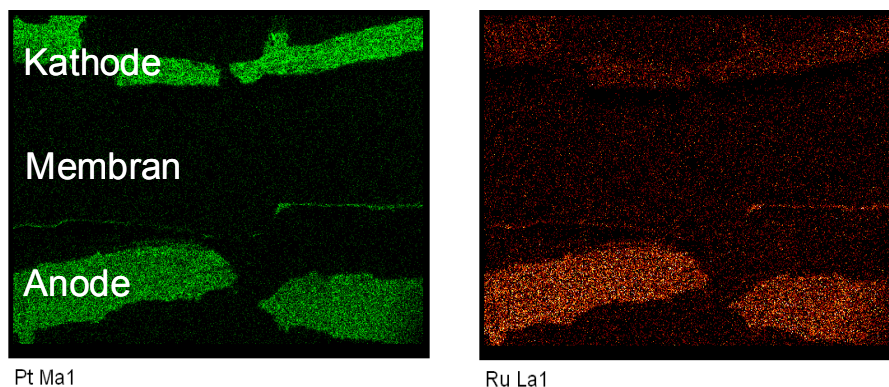


Abb. 40: Platin- und Ruthenium-Mapping (EDX) am Querschliff einer gealterten Scooter-MEA

Die Migration des korrodierten Rutheniums von der Anode zur Kathode wurde durch Präparation von Querschliffen der im Betrieb gealterten MEA's und anschließende REM/EDX-Analyse untersucht. Das EDX-Mapping in Abb. 40 zeigt bereits qualitativ die Anwesenheit von Ruthenium in der Kathode (Abb. 40, rechts oben). Ruthenium ist relativ gleichmäßig in der Kathode verteilt. In der Membran befindet sich dagegen kein Ruthenium beziehungsweise liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Die quantitative Auswertung der EDX-Signale für die Kathode ist in Abb. 41 gezeigt. Das Massenverhältnis Pt:Ru von 21 stimmt gut mit dem aus Elementanalysen (s.o.) erhaltenen Wertebereich von 10 - 22 überein.

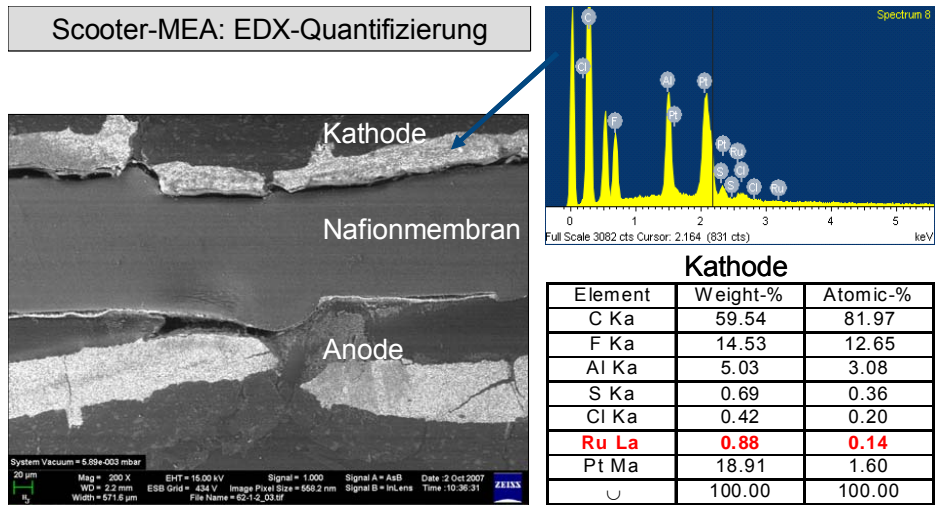


Abb. 41: EDX-Quantifizierung für die Kathode einer gealterten Scooter-MEA

Bei den metallischen Verunreinigungen erhöht sich im Vergleich zu den ungealterten MEA's nur der Kupfer- und Zink-Gehalt in den Elektroden. Bei Kupfer gibt es tatsächlich eine Korrelation von Metallgehalt und MEA-Leistung: Die Leistung nimmt mit zunehmendem Kupfergehalt der Probe ab und die Kupferkonzentration ist demzufolge im rechten, leistungsstärkeren MEA-Bereich niedriger (siehe oben).

Elektrochemische Alterungsexperimente an Einzelzellen: Bei unterschiedlichen Stacks wurde in der Vergangenheit eine signifikante Alterung auch während der Stillstandsphasen festgestellt. Aus diesem Grund wurden Stillstandsexperimente an Einzelzellen bei verschiedenen, kritischen Betriebsbedingungen durchgeführt. Zwei kritische Betriebsbedingungen, nämlich Chloridzugabe und parasitäre Ströme, wurden miteinander kombiniert. Chlorid wird im Anodenabwasser und in den Stackmaterialien selbst gefunden (s.o.). Es fördert durch Komplexbildung die Korrosion des Edelmetallkatalysators.

Für die Annahme parasitärer Ströme im Stack spricht dessen Abfahrverhalten. Nach dem Abschalten wird zunächst ein Anstieg der Zellspannung und anschließend ein Abfall der Zellspannung auf annähernd 0 V beobachtet (Abb. 42), den man folgendermaßen erklären kann: Durch Verbrauch von Restmethanol in der Anode geht die Methanolpermeation zurück und das Kathodenpotential steigt an (Abb. 42: Anstieg der Zellspannung im Bereich 5 - 16 h). Durch parasitäre Ströme (s.u.) zwischen der Kathode einer Stack-MEA und der Anode einer benachbarten Stack-MEA findet ein Ladungsausgleich statt, der dazu führt, dass die Anode das Kathodenpotential annimmt und daher deren Potential ansteigt (Abfall der Zellspannung im Bereich 20 - 35 h in Abb. 42). Dies bedeutet gleichzeitig eine hohe Überspannung an der Anode, die zur Katalysatorkorrosion, vor allem Rutheniumkorrosion, führen könnte. Das passt zu den Befunden einer starken Alterung auch im Stillstand und der aus Elementaranalysen bewiesenen Rutheniumkorrosion.

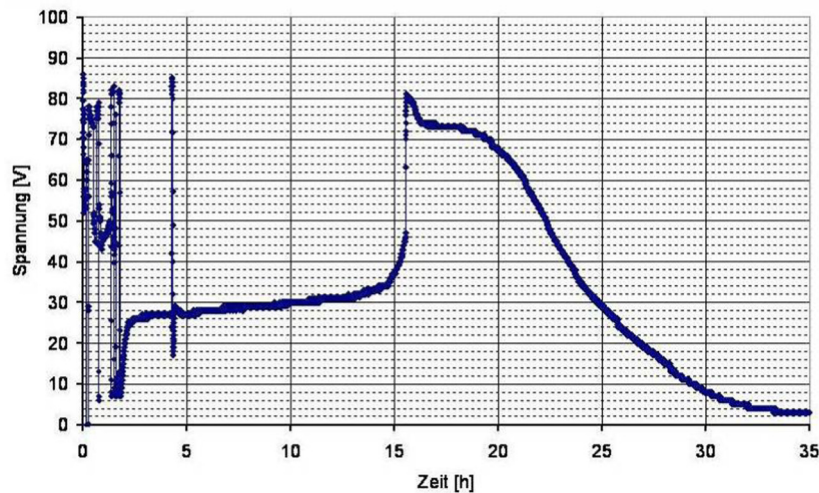


Abb. 42: Stackspannung während einer Stillstandsmessung, 100 Zellen-Stack

Ein parasitärer Strom im Stack bedeutet eine unbeabsichtigte, protonenleitende Verbindung zwischen den Anoden und Kathoden benachbarter MEA's, die über die Bipolarplatte elektrisch verbunden sind. Da zwischen diesen Elektroden durch die bipolare Platte eine elektronenleitende Verbindung gegeben ist, wird durch die parasitäre protonenleitende Verbindung der Stromkreis zwischen diesen Elektroden geschlossen und es kann ein (ungewollter) Ladungstransfer stattfinden, der zu dem oben beschriebenen Anstieg der Anodenüberspannung führen kann. Von verschiedenen parasitären Quellen könnte insbesondere eine Undichtigkeit der bipolare Sigrافlexplatte problematisch sein, da aufgrund der großen Fläche und geringen Dicke selbst geringe Porenanteile durch Füllung mit schwach saurer, protonenleitenden Methanollösung einen parasitären Strom verursachen könnte (Abb. 43).

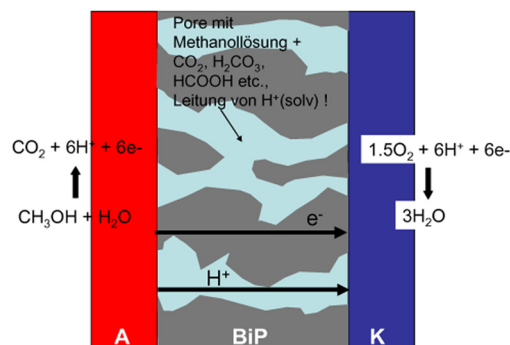


Abb. 43: Sigrافlex-Bipolarplatte als Quelle für parasitären Strom

Im Einzelzellenexperiment lässt sich ein parasitärer Strom durch Anschließen eines Widerstandes, also einer Last, zwischen Anode und Kathode simulieren. Der Stromfluss zwischen den Elektroden findet so lange statt, bis die Edukte (Methanol, Sauerstoff) aufgebraucht sind.

Falls bei diesen Experimenten erhöhte Anodenüberspannungen auftreten, müsste dieser Effekt durch Zugabe von Chlorid verstärkt werden.

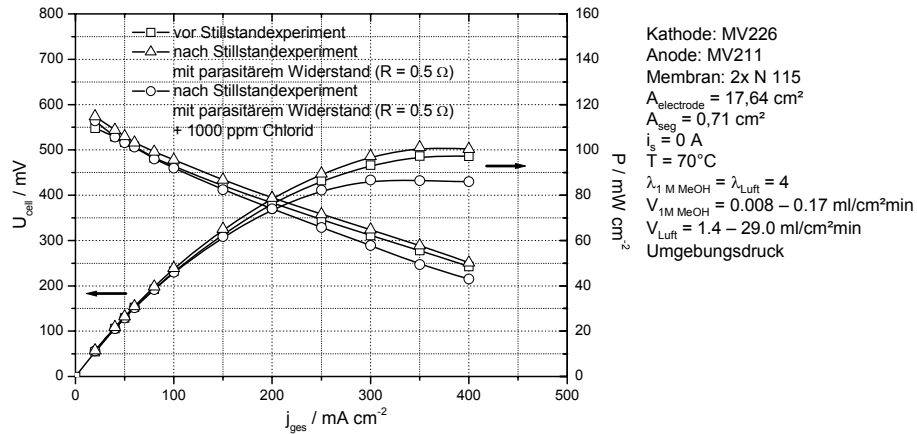


Abb. 44: Zellspannung und elektrische Leistung vs. Gesamtstrom vor und nach Stillstands-experimenten mit parasitärem Widerstand und Chloridzugabe

Die Experimente wurden jeweils über einen Zeitraum von 24 h bei 70 °C und Luftspülung der Kathode durchgeführt. Vor jedem Experiment wurde die Anode entweder mit reiner oder chloridhaltiger Methanollösung gespült und während des Stillstandexperiments der Methanolfluss gestoppt. Die Leistungscharakteristiken der MEA vor und nach den Stillstandexperimenten in Abb. 44 zeigen, dass die parasitären Ströme erst in Kombination mit Chloridzugabe einen signifikanten Leistungsverlust bewirken.

3.1.2.2 MEA-Herstellung

Derzeit werden am IEF-3 MEAs maschinell durch Verpressen von zwei GDEs mit einer Membran hergestellt. Die Herstellung von CCMs ist im Labormaßstab etabliert und erste Versuche der maschinellen CCM-Herstellung sind bereits gelungen. Aus diesen CCMs können durch Verpressen mit Gasdiffusionsmedien ebenfalls MEAs hergestellt werden. Da beide Fertigungsverfahren jeweils spezifische Vorteile in Abhängigkeit von den zu verarbeitenden Materialien und den zu untersuchenden Effekte haben, ist es sinnvoll, beide Verfahren nebeneinander zu entwickeln. Bei der Herstellung von MEAs mittels GDEs kann die GDE vor dem Verpressen mit der Membran noch durch Walzen modifiziert werden. Im Falle der auf Gewebe hergestellten Kathoden konnte dadurch die Spannung über die gesamte Strom-Spannungs-Kennlinie um 10 mV gesteigert werden (Abb. 45).

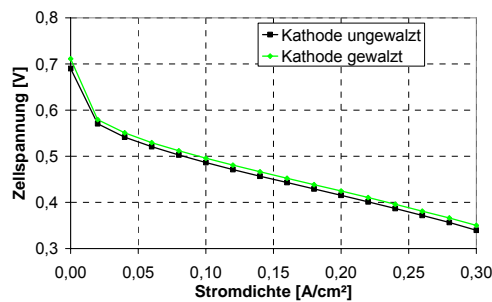


Abb. 45: Spannungsgewinn durch Walzen der Kathode (70 °C, Anode: 1 M MeOH 0,21 ml/cm²/min, Kathode: Luft 37 ml/(cm²min))

3.1.2.3 Stackentwicklung

Die praktischen Arbeiten in der Stackentwicklung gliedern sich in die Arbeitsfelder: Auslegung, Konstruktion, Fertigung, Montage und Test mit dem Ziel langzeitstabile, leistungsfähige DMFC-Stacks zu entwickeln, die mit geringen Luftüberschüssen betrieben werden können. Einen Überblick über die Themen gibt Abb. 46. Die einzelnen Arbeitsfelder untergliedern sich in die jeweiligen Untergebiete.

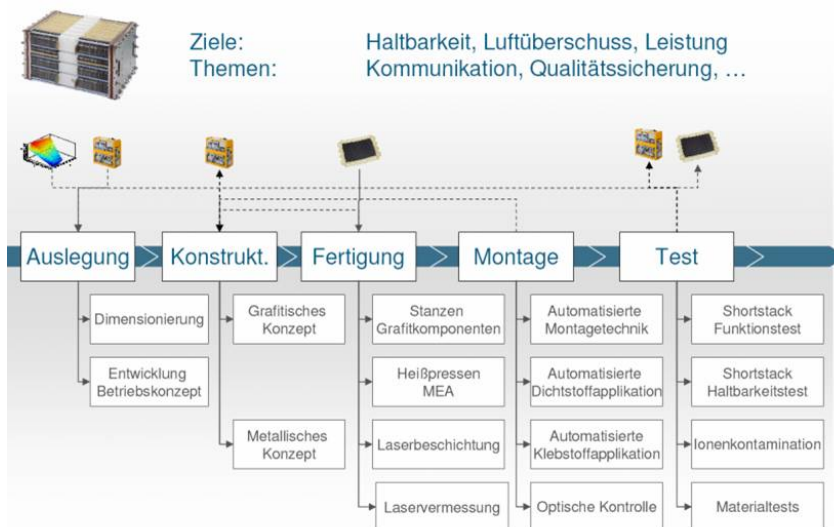


Abb. 46: Ziele und Themen in der Gruppe DMFC-Stackentwicklung

Im Hinblick auf die Weiterentwicklung der DMFC Stacks wurde das Stackdesign an die spezifischen Gegebenheiten im Batterietrog des Horizontalkommissionierers angepasst (Abb. 47). Die Anpassung beinhaltet eine Vergrößerung der kathodischen Kanalquerschnitte zur Reduzierung der Druckverluste bei der Durchströmung und eine Erhöhung der Stege zur Verbesserung der mechanischen Stabilität. Die anodischen Versorgungskanäle wurden

ebenfalls im Querschnitt vergrößert, was zu einer gleichmäßigeren Medienverteilung über den einzelnen Zellen führt. Durch diese Anpassung ist es möglich, das in der Mitte des Stacks eingebettete System an einer Endplatte zu befestigen, was Vorteile bei der Anordnung der Peripheriekomponenten ergibt. Die reduzierte Anzahl von Zugankern ermöglicht die Anpassung des Kathodenauslasses an die Anforderungen, die sich aus dem mehrphasigen Stofftransport ergeben.

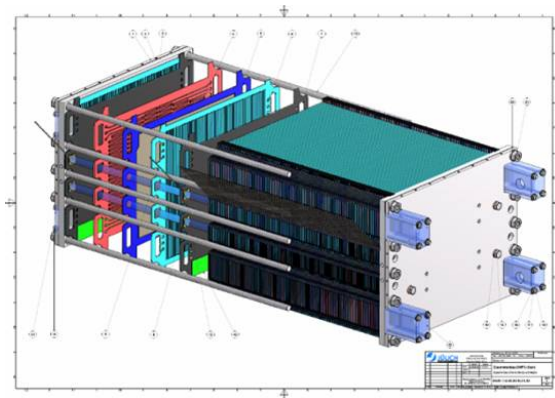


Abb. 47: Grafitisches DMFC-Stackkonzept 2008

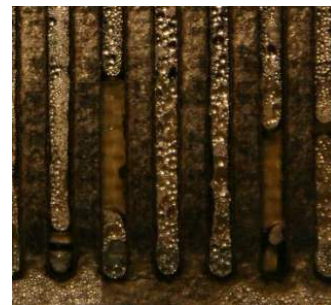


Abb. 48: Wassertropfen im Kathodenauslass

Für die erfolgreiche Systemimplementierung des Stacks ist insbesondere der stabile Betrieb bei geringen Luftüberschüssen und geringen Druckverlusten im Bereich weniger Millibar ($< 2 \text{ mbar}$) von entscheidender Bedeutung. Dazu ist es notwendig, die Mehrphasenströmung an der Kathode genau zu untersuchen und die Transportmechanismen, insbesondere im Auslassbereich, zu verstehen. Durch Untersuchungen an transparenten Zellen konnte dieser Bereich so weit optimiert werden, dass es nicht zu einem Verschluss der Ausströmung durch Wasser in flüssiger Phase kommt (wie in Abb. 48 dargestellt).

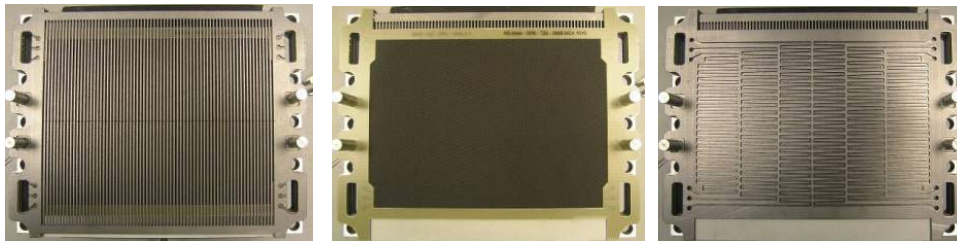


Abb. 49: Montage eines Short-Stacks mit neuem Zelldesign

Das neue Zelldesign wurde im Rahmen von Tests an Short-Stacks erprobt. Durch den Einsatz neuartiger Montagehilfen konnte die Maßhaltigkeit der Short-Stacks weiter verbessert werden, was für die Gleichverteilung der Betriebsstoffe von entscheidender Bedeutung ist. Abb. 49 zeigt Aufnahmen der Stackmontage im neuen Zelldesign. Beginnend mit dem kathodischen Strömungsverteiler links, der MEA in der Mitte und dem anodischen Strömungsverteiler rechts.

Durch die verbesserte Maßhaltigkeit bei der Montage, die Modifikationen im kathodischen Auslass und die Weiterentwicklungen an der MEA ist es nun möglich, den Luftüberschuss auf der Kathode auf Werte zu reduzieren, die einem Stöchiometriefaktor (bezogen auf den Brennstoff) von ca. drei entsprechen. In Abb. 50 sind exemplarisch die Spannungsverläufe der Einzelzellen in einem Short-Stack bei diesen Betriebsbedingungen dargestellt. Durch einen zyklischen Eingriff in die Medienversorgung lässt sich der Stack auf einem höheren mittleren Spannungsniveau betreiben. Die Zellspannungsunterschiede liegen bei einer kathodischen Medienversorgung von $10 \text{ ml}/(\text{cm}^2\text{min})$ bei ca. 30 mV.

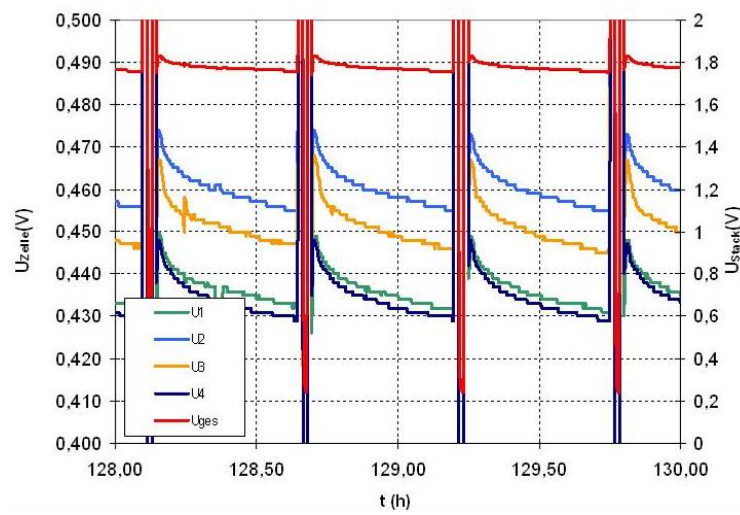


Abb. 50: Zellspannungen im Short-Stack bei $V_K = 10 \text{ ml}/(\text{cm}^2\text{min})$ @ $0,15 \text{ A}/\text{cm}^2$

Im Rahmen der Untersuchungen zu alternativen Stackkonzepten wurde ein bipolar metallisches Konzept gemeinsam mit industriellen Partnern fortentwickelt. Es handelt sich um ein Konzept, das einen sehr raumsparenden Aufbau bei moderatem kathodischen Druckverlust ermöglicht. Die Arbeiten wurden gemeinsam mit dem Fraunhoferinstitut für Lasertechnik in Aachen und der GRAEBENER GROUP in Netphen-Werthenbach im Rahmen eines vom BMBF geförderten Projektes (Förderkennzeichen 01RI05084) durchgeführt.

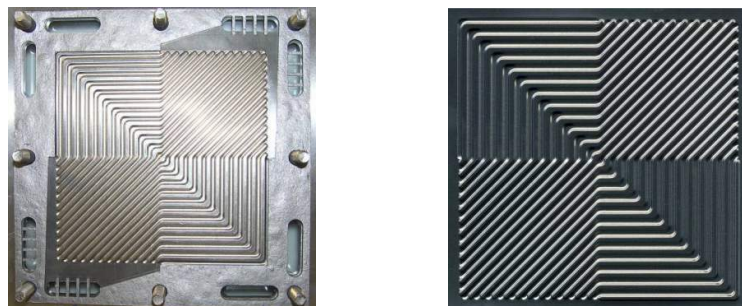


Abb. 51: Metallisches Stackkonzept: Bipolarplatte mit Dichtungselement (links), Strömungsverteilerstruktur (rechts)

Abb. 51 zeigt ein Bild des im Rahmen des Projektes entwickelten Stackkonzeptes. Links ist der Strömungsverteiler in Kombination mit einem grafitischen Dichtungselement abgebildet, rechts im Detail die mittels Hydroformen umgeformte Bipolarplatte mit Strömungsverteilerstruktur. Es kommt eine Strömungsverteilerstruktur zum Einsatz, die sowohl für die Nutzung auf der Anode als auch auf der Kathode geeignet ist.

Neben der Nutzung des metallischen Werkstoffes wurde eine neuartige Laser-Beschichtungstechnik für die Bipolarplatte entwickelt. Bei der Nutzung eines korrosionsstabilen Basiswerkstoffes erlaubt die SLM-Technik (Selektive Laser Melting) eine sehr materialsparende Beschichtung von elektrischen Funktionsflächen mit Gold oder anderen Metallen.

Auswirkungen von Verunreinigungen

Im Rahmen einer Dissertation wurde eine Methode zur systematischen und grundlegenden Untersuchung von ionischen Verunreinigungen im Anodenkreislauf und deren Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen entwickelt. Mit Hilfe der gewonnen Ergebnisse konnte ein optimierter Teststand zur Untersuchung von Verunreinigungen aufgebaut werden, der kürzere Montagezeiten und damit einen höheren Durchsatz ermöglicht. Mit Hilfe dieser Testeinrichtung können nun für die DMFC zulässige Grenzwerte in Hinblick auf einen alterungsstabilen Betrieb ermittelt werden.

3.1.2.4 Systementwicklung und –verifikation

Die Systemtechnik DMFC befasst sich mit Konzeptentwicklung, Auslegung, Design, Bau und Test von Brennstoffzellensystemen bezogen auf die jeweilige Anwendung. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Untersuchung unterschiedlicher Hybridisierungskonzepte. Dies beinhaltet vor allem die Untersuchung, wie der DMFC-Stack und der Energiespeicher miteinander zu verschalten sind und welche Art Energiespeicher (Batterie und/oder Supercap) am Besten für jeweilige Anwendung geeignet ist.

Hybridisierung und Systemauslegung

Im Zuge des Projektes "Entwicklung von kostengünstigen, langzeitstabilen DMFC-Energiesystemen in der kW-Klasse für Horizontalkommissionierer" wurden bei einem repräsentativen Anwender der Lagerhilfsgeräte Langzeitmessungen gemacht, um Daten zu realistischen Fahrzyklen zu bekommen (vgl. Abb. 52). Die so ermittelten Fahrzyklen werden einerseits als Input für Auslegungsrechnungen mit Hilfe von Simulationen für den DMFC Stack und die Batterie und andererseits als Input für Messungen an einem Hybridisierungsteststand verwendet.

Wichtig für die Auslegung des Brennstoffzellenstacks ist die Durchschnittsleistung des zu Grunde gelegten Fahrzyklus. Um den Energiespeicher auf einem vordefinierten Ladezustand zu halten, muss der Brennstoffzellenstack mindestens die Durchschnittsleistung als nutzbare Leistung liefern. Für eine gewählte Hybridisierung (Parallelschaltung von Stack, DC/DC-Wandler und Energiespeicher) ergibt sich die tatsächliche Stackleistung unter Berücksichtigung des Peripherieverbrauches, der Verluste des DC/DC-Wandlers und der Verluste im Energiespeicher zu:

$$P_{\text{Stack}} = P_{\text{Durchschnitt}} + P_{\text{Verluste, Batterie}} + P_{\text{Peripherie}} + P_{\text{Verluste, DCDC-Wandler}}$$

Zusätzlich dazu werden charakteristische Größen des Fahrzyklus, wie Stillstands- und Fahrzeiten berücksichtigt.

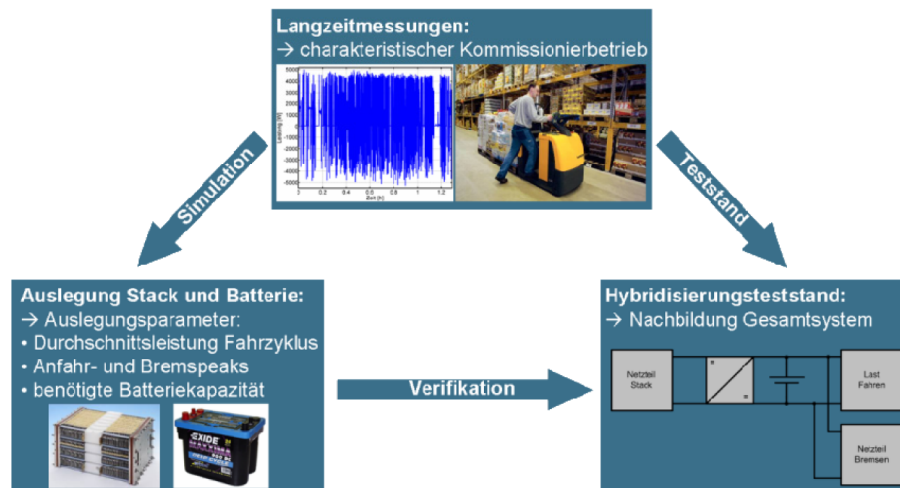


Abb. 52: Langzeitmessungen als Input für Auslegungsrechnungen und Teststandmessungen

Die Auslegung der Batterie hängt einerseits von der maximalen Strombelastung, die sich aus dem Fahrzyklus ergibt und andererseits von der benötigten Batteriekapazität ab. Die benötigte Batteriekapazität ergibt sich aus der Stackleistung und Randbedingungen des Systems, wie z.B. Aufheizphasen des DMFC-Stacks.

Im Hybridisierungsteststand (vgl. Abb. 53), der es ermöglicht das geplante Hybridsystem nachzubilden, können mit den ermittelten Fahrzyklen verschiedene Hybridisierungskonzepte untersucht werden. Mit Hilfe dieser Messungen können die Ergebnisse aus den vorher beschriebenen Auslegungsrechnungen verifiziert werden.

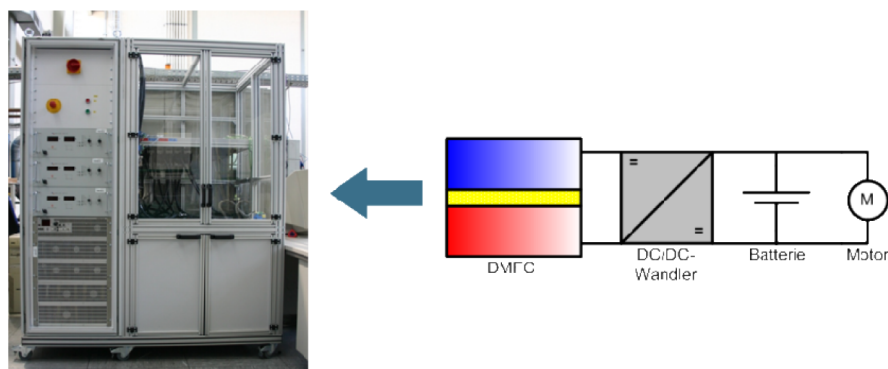


Abb. 53: Hybridisierungsteststand

Im nächsten Schritt muss eine geeignete Batterie, die als Energiespeicher eingesetzt werden kann, ausgewählt werden. Die im ersten Prototypen DMFC V3.1 eingesetzte Bleibatterie wurde beim Institut für Stromrichtertechnik und elektrische Antriebe (ISEA) der RWTH Aachen Alterungstests unterzogen (vgl. Abb. 54). Dabei wurde festgestellt, dass es bei den Einsatzbedingungen, wie sie in der geplanten Anwendung vorherrschen, zu einer erhöhten Alterung kommt, die sich in Form eines Kapazitätsverlusts zeigt.

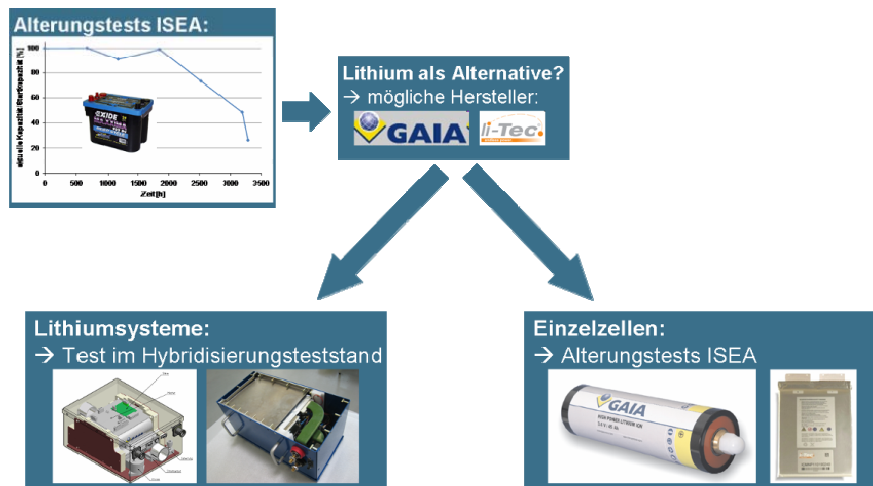


Abb. 54: Auswahl geeigneter Batterien als Energiespeicher

Im weiteren Verlauf des Projektes soll nun untersucht werden, ob sich die Lithiumtechnologie als geeignete Alternative herausstellt. Dazu wurden von zwei Herstellern Systeme und Einzelzellen beschafft, die an Hand der Spezifikation der Batterie aus den Auslegungsrechnungen ausgewählt wurden. Die Systeme sollen dann, wie oben beschrieben im Hybridisierungsteststand untersucht werden. Die Einzelzellen werden analog zu der Bleibatterie am ISEA Alterungstests unterzogen.

Systempackaging

Das gesamte Energiesystem für den Horizontalkommissionierer soll in den Batterietrog eingebaut werden. Abb. 55 zeigt die CAD-Vorplanung und die spätere Umsetzung des ersten Systems DMFC V3.1. Neben den Hauptkomponenten DMFC-Stack (maximale Leistung: ca. 1,5 kW), Methanoltank (Inhalt: 12 l, Reichweite: ca. 12 h), Kondensator (Wasserautarkie bis 35 °C Außentemperatur) und Hybridbatterie (Kapazität: ca. 1 kWh) wurde noch ein erheblicher Platz für die elektrische Systemsteuerung und die Datenerfassung benötigt.

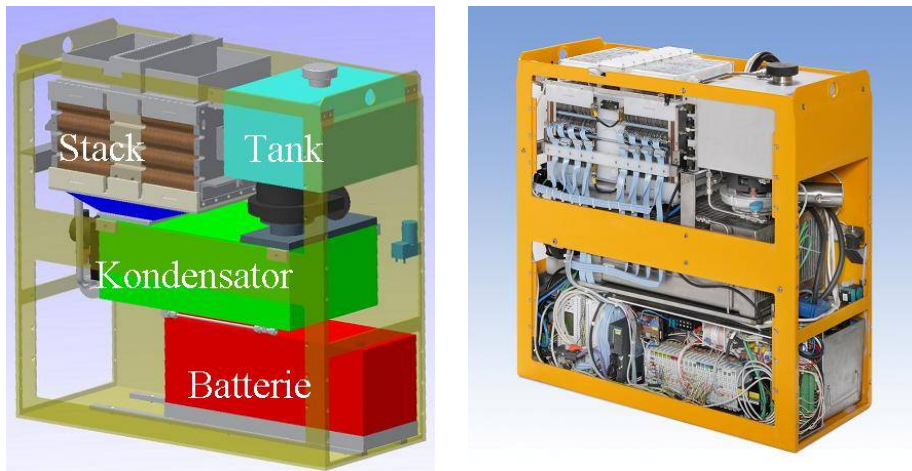


Abb. 55: Planung und Realisierung des Systemaufbaus für DMFC V3.1

Das Nachfolgesystem DMFC V3.3 (Fertigstellung 2009), welches eine gemeinsam mit einem Industriekonsortium durchgeführte Weiterentwicklung von DMFC V3.1 darstellt, beinhaltet folgende wesentliche Änderungen:

- Erhöhung des Tankvolumens auf 20 l. Damit rückt das Ziel näher, mit einer Tankfüllung einen vollständigen 3-Schicht-Betrieb des Horizontalkommissionierers in einem Großlager zu bedienen. Dies bringt einen entscheidenden Vorteil gegenüber konventionellen Batteriesystemen.
- Verbesserung der Temperaturverteilung im Trog. Durch geeignete Luftleitung wird die im Trog entstehende Prozesswärme nach außen geführt.
- "Maßgeschneiderte" eigenentwickelte Elektronikkomponenten (Steuerung mit integrierter Datenerfassung, DC/DC-Wandler, Zellspannungsüberwachung) für kompakten Aufbau.
- Konzepte zur Verringerung der Stillstandalterung des Stacks (Kathodenabsperresystem, zyklische Methanolnachspeisung).
- Verbesserte Systemregelung und Überwachung. Durch den Einbau zusätzlicher Sensorik für Luftmassenstrom, Methanolkonzentration und Temperaturen soll das System robuster und sicherer laufen.

Emissionen und Emissionsminderung

Durch die Verwendung von Methanol ist (neben der CO₂-Entstehung) mit Emissionen von Methanol und Abbauprodukten der Methanoloxidation im Abgas (Anoden- und Kathodenabgas) der DMFC zu rechnen. Dies kann ein entscheidender Faktor sein, wenn durch den gleichzeitigen Betrieb vieler Kommissionierer in Lagerräumen die vorgeschriebenen Grenzwerte (z.B. MAK) überschritten werden.

Im IEF-3 laufen seit 2008 erste kontinuierliche Emissionsmessungen in DMFC-Abgasen. Hierfür wird die Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) verwendet. Ziel der Untersuchungen ist es zunächst, die wesentlichen Abgaskomponenten zu ermitteln und die Höhe

der Konzentrationen in Abhängigkeit von den Systembetriebsparametern und dem Stackalter zu bestimmen.

Abb. 56 zeigt die Messtechnik der Fa. Gaset. Neben dem FTIR (gelbes Gerät) ist im oberen Bereich des Fotos die Einheit zur Gasaufbereitung (Filter, Heizung (180 °C) und Messgaspumpe) zu sehen. Das Diagramm auf der rechten Seite zeigt erste exemplarische Messungen im Kathodenabgas sowie im zusammengeführten Kathoden- und Anodenabgas eines 20-Zellen-Stacks. Variiert wurde hier die Stackstromdichte. Es ist zu erkennen, dass neben Methanol lediglich Methylformiat eine Rolle bei den Kohlenwasserstoffemissionen zu spielen scheint. Weiterhin ist ein deutliches Ergebnis, dass die Methanolemissionen im Wesentlichen aus dem (deutlich kleineren) Anodenabgasstrom stammen. Hieraus lässt sich bereits jetzt ableiten, dass Emissionsminderungsmaßnahmen zunächst auf einer Behandlung des Anodenabgases beruhen sollten. Hierfür gibt es einige Ansätze:

- Kondensation des Anodenabgases in einem kleinen Kondensator
- Einleitung des Anodenabgases in die Stackluft und Oxidation des Methanols am Kathodenkatalysator
- Einleiten des Anodenabgases in den Kondensator des Kathodenpfades

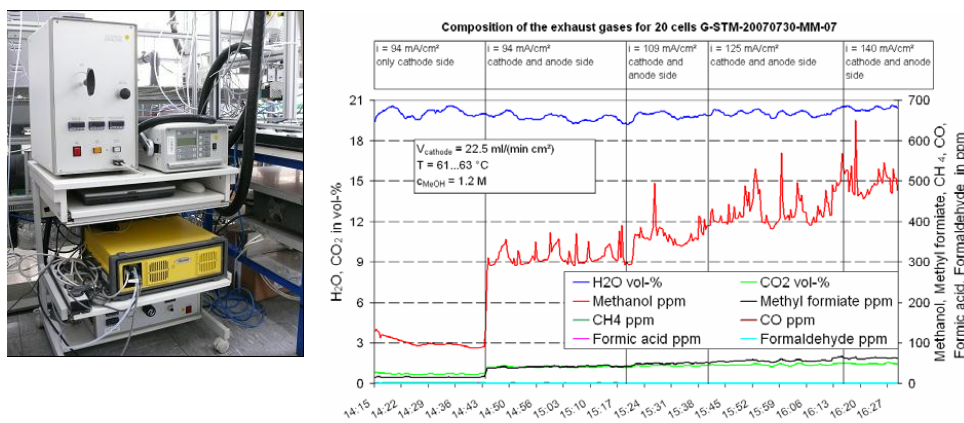


Abb. 56: Messaufbau FTIR-Analytik mit Messgasaufbereitung, erste exemplarische Emissionsmessungen in DMFC-Abgasen

Im nächsten Schritt werden die Emissionen des Systems DMFC V3.3 unter realistischen Kommissionier-Betriebsbedingungen erfasst. Daran anschließend soll beurteilt werden, ob weiterführende Emissionsminderungsverfahren (z.B. katalytische Nachverbrennung) erforderlich sind.

3.1.2.5 Modellierung

Die analytische Modellbildung ist ein essentielles Werkzeug für die Verknüpfung von Daten aus Experiment und Simulation. Anhand "einfacher" Modelle, die mit wenigen Parametern auskommen, kann das prinzipielle Verhalten von Brennstoffzellen und Zellstapeln beschrieben werden. Im Folgenden wird gezeigt, wie anhand physikalischer Überlegungen die Existenz einer optimalen Betriebstemperatur für DMFC-Stapel gefunden werden kann.

Als Ausgangspunkt der Überlegungen soll ein kleines Volumenstück des Anodenkanals aus der Mitte eines DMFC-Stapels dienen (Abb. 57). Da die Umgebung dieses Volumenelementes eine sehr ähnliche Temperatur aufweisen wird, kann die Wärmebilanz unter Vernachlässigung der seitlichen Verluste (in y- und z-Richtung) aufgestellt werden. Folgende Annahmen liegen dem Modell zugrunde.

- Der Wärmeaustausch mit der flüssigen Phase dominiert.
- Der Wärmebeitrag durch Protonentransport ist sehr klein.
- Methanol und Sauerstoff liegen immer im Überschuss vor.
- Die Stromdichteverteilung ist uniform entlang des Kanals.
- Die Verdampfung geschieht hauptsächlich in der MEA, da durch deren poröse Struktur die aktive Oberfläche sehr groß ist im Vergleich zum Kanal.

Unter diesen Annahmen ergibt sich für die Temperatur der bipolaren Platte die folgende Gleichung.

$$-\lambda_p \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \left(\frac{T \Delta S}{GF} + \eta^a + \eta^c \right) \frac{j}{h_p} + \left(\frac{T \Delta S_{cross}}{GF} \right) \frac{j_{cross}}{h_p} - \Delta H_{evap} K_{evap} \left(\frac{\varepsilon_{BL} S p_s^O}{M_w} \right) (p_w^{sat} - p_w) - H_s \frac{T - T_s}{h_c}$$

Die Symbole bedeuten: λ_p Wärmeleitfähigkeit, h_p Dicke der bipolaren Platte, η^a und η^c Halbzellen-Überspannung und die Indizes _{cross} und _{evap} stehen für den Methanol-Crossover und die Wasserverdampfung.

Auf der Grundlage dieser Gleichung kann gezeigt werden, dass es im Wesentlichen 2 unabhängige Beiträge für den Wärmefluss gibt. Zum Einen ist es der Wärmetransport in der Anodenflüssigkeit und zum Anderen der Kühleffekt durch die Wasserverdampfung. Nur die Verdampfung kann die durch den elektrochemischen Prozess entstehende Wärme komplett kompensieren.

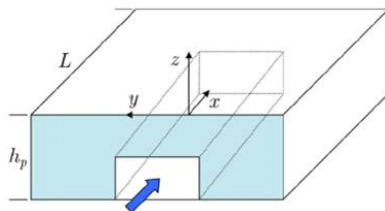


Abb. 57: Volumenausschnitt aus einem DMFC-Stapel mit Anodenkanal (blauer Pfeil = Strömung des H₂O/MeOH-Gemisches)

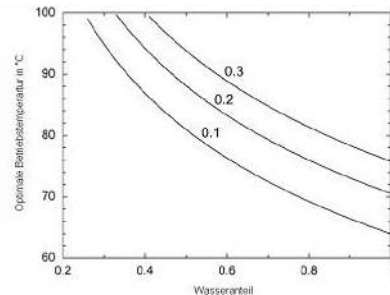


Abb. 58: Optimale Betriebstemperatur für die Stromdichten 0,1 A/cm², 0,2 A/cm² und 0,3 A/cm²

Daraus folgt: je höher die Stromdichte, desto höher ist auch die optimale Betriebstemperatur, denn die Erhitzung durch die elektrochemischen Reaktionen wird durch die Verdampfung kompensiert werden. Die Verdampfung hängt natürlich auch vom Wassergehalt im Stapel

ab. Mit steigendem Wasseranteil sinkt die optimale Betriebstemperatur, da somit eine größere Wassermenge zur Kühlung bereit steht. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 58 für drei verschiedene Stromdichten dargestellt.

3.1.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. L. Blum	6709 l.blum@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Verfahrenstechnik Brennstoffzelle
J. Mergel	5996 j.mergel@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Direktmethanol-Brennstoffzellen
R. Elze	1902 r.elze@fz-juelich.de	Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten für DMFCs mit hohem Brennstoffnutzungsgrad
Dr. A. Glösen	5171 a.gluesen@fz-juelich.de	Leistungsoptimierung von MEAs die DMFC und Entwicklung ihrer maschinellen Herstellung
M. Hehemann	5431 m.hehemann@fz-juelich.de	Emissionsmessungen an DMFC Systemen. Komponentenentwicklung, Aufbau und Betrieb von Testständen
Dr. H. Janßen	5082 h.janssen@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe „Systementwicklung DMFC“, Komponentenentwicklung, Anlagenauslegung, Bau und Test von DMFC Systemen
D. Kalkreuth	2378 d.kalkreuth@fz-juelich.de	Allgemeines Qualitätsmanagement, Qualitätssicherung im Bereich „Standardisierte elektrochemische Untersuchungsverfahren“
N. Kimiaie	6484 n.kimiaie@fz-juelich.de	Technische und organisatorische Projektkoordination DMFC-Systementwicklung, Entwicklung automatisierter Fertigungs- und Montageverfahren für Brennstoffzellkomponenten und Stacks
I. Konradi	4832 i.konradi@fz-juelich.de	Entwicklung von kontinuierlichen, maschinellen Herstellverfahren für Komponenten der MEA
Prof. A. A. Kulikovsky	5396 a.kulikovsky@fz-juelich.de	Entwicklung analytischer und numerischer Modelle von PEFCs und DMFCs, Interpretation experimenteller Daten, Entwurf neuartiger Zell- und Stack-designs

Dr. M. Müller	1859 mar.mueller@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe „Stackentwicklung DMFC“, technische und wirtschaftliche Optimierung von DMFC-Stacks, Auswahl und Test von Materialien für Stackbauteile
H. Schmitz	4113 hei.schmitz@fz-juelich.de	Leistungsoptimierung von Diffusions- und Katalysatorschichten für die DMFC
Dr. M. Stähler	2775 m.staehler@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe „MEA-Charakterisierung“, Standardisierte Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten der DMFC und Entwicklung neuer Charakterisierungsverfahren.
C. Trappmann	5590 c.trappmann@fz-juelich.de	Entwicklung metallischer Stackkonzepte für die DMFC. Evaluation metallischer Werkstoffe, Untersuchung von Alterungsmechanismen
Dr. Chr. Wannek	4013 c.wannek@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe „MEA-Entwicklung“, Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten für die DMFC und HT-PEFC
M. Wannert	5590 m.wannert@fz-juelich.de	Entwicklung mathematischer Verfahren für die Magnetotomographie, Rekonstruktion von Stromdichteverteilungen anhand 2- und 3-D Modellen und Einzelzellen
J. Wilhelm	1573 j.wilhelm@fz-juelich.de	Systemtechnische Entwicklung und Charakterisierung einer mobilen Direktmethanol-Brennstoffzelleneinheit
Dr. K. Wippermann	2572 k.wippermann@fz-juelich.de	Aufklärung von physikalisch/chemischen Alterungsmechanismen in Direktmethanol-Brennstoffzellen
W. Zwaygardt	2109 w.zwaygardt@fz-juelich.de	Auslegung und Konstruktion von DMFC-Anlagenkomponenten, Aufbau und Betrieb von Testständen

3.1.4 Wichtige Veröffentlichungen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Mergel, J.; Müller, M.; Janßen, H.; Stolten, D.

Direktmethanol-Brennstoffzellensysteme - eine Option für Flurförderfahrzeuge

Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 - Tagungsband, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt Band 12, ISBN 978-3-89336-533-3, (2008) 81 - 93

In diesem Beitrag wird der Stand der Entwicklung von DMFC-Systemen für Material Handling Anwendungen im Forschungszentrum Jülich und die Ergebnisse einer Machbarkeitsstudie vorgestellt, die ergab, dass der Einsatz eines DMFC Systems in

der kW-Klasse die besten Chancen auf eine kommerzielle Realisierung in der Applikation eines Horizontal-Kommissionierers hat. Voraussetzung für den Markteintritt solcher Systeme ist nicht nur eine hohe Leistungsdichte und Langzeitstabilität, sondern auch ein zu bestehenden Techniken vergleichbares Kostenniveau. Für einen wirtschaftlichen Einsatz ist insbesondere noch F&E in Hinsicht auf Dauerhaltbarkeit des Stacks sowie die Steuerungsstrategie und die Hybridisierung des DMFC-Energiesystems durchzuführen. Die größten Herausforderungen für die Prototypenentwicklung sind Langzeitstabilität, Wasserautarkie und Hybridisierung.

Steinberger-Wilckens, R.; Mergel, J.; Glösen, A.; Wippermann, K.; Vinke, I.; Batfalsky, P.; Smith, M.J.

Performance degradation and failure mechanisms of fuel cell materials

Chapter 11 in: Materials for fuel cells, Edited by M. Gasik, Helsinki University of Technology, Finland, ISBN 1 84569 330 2, ISBN-13: 978 1 84569 330 5, October 2008

'Materials for fuel cells' is a review of developments in materials to fulfil the potential of fuel cells as a major power source. After introductory chapters on the key issues in fuel cell materials research, the book reviews the major types of fuel cell. These include alkaline fuel cells, polymer electrolyte fuel cells, direct methanol fuel cells, phosphoric acid fuel cells, molten carbonate fuel cells, solid oxide fuel cells and regenerative fuel cells. The book concludes with reviews of novel fuel cell materials, ways of analysing performance and issues affecting recyclability and life cycle assessment.

Fuel cells, like any other electrochemical devices, experience a loss of performance during their operational life. This is termed 'degradation' and most commonly described as a loss of cell voltage at a given operational point, which immediately translates to a loss in electrical power supplied. Fuel cell degradation can have a variety of causes, also depending on the type of fuel cell and, again, the materials incorporated in these. The most prominent factors influencing degradation in steady state operation are the current and the operational temperature. A second important set of causes for degradation, with often immediate and dramatic impact, are transient operation (load and thermal cycling) and operation outside the regular window of parameters (for instance redox cycling in SOFC). Finally, fuel impurities will obviously also influence the long-term performance.

This chapter gives a brief overview over degradation mechanisms in fuel cells, concentrating on PEFC, DMFC and SOFC technology.

Wilhelm, J.; Janßen, H.; Mergel, J.; Stolten, D.

Horizontal Order Picker Driven by a Direct Methanol Fuel Cell

Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion 2008 (SPEEDAM 2008), Ischia (Italien), 11. – 13. Juni 2008, ISBN 978-1-4244-1663-9, S. 832 – 836, <http://dx.doi.org/10.1109/SPEEDHAM.2008.4581324>

Direct methanol fuel cells (DMFCs) directly convert liquid methanol into electric energy. In addition to the very high energy density of methanol, the DMFC is characterized by easy handling and unproblematic refuelling. Direct methanol fuel cells are attractive for various applications, for example as replacements for batteries or accumulators, since DMFC systems permit longer operating times due to the high energy density of methanol. A market analysis was done to find the best application for a later commercial realization. The result of this market analysis shows the best potential for systems in the material handling sector. Therefore a DMFC system for a horizontal order picker was build up. In this work the system will be described in the field of process engineering and hybridization. For the hybridization the used energy storage will be a main focus. Later the control strategy of the DMFC system will be described.

Kulikovsky, A.A.

Efficient parallel algorithm for fuel cell stack simulation

SIAM J. Appl. Math. (2008, in press)

Planar fuel cell stack is a layered structure consisting of repeated modules: membrane-electrode assemblies (MEAs) separated by bipolar plates (BiPs). Generally, the distributions of voltage and temperature over the BiP volume are described by 3D Laplace equations. However, thickness of BiP is much smaller than its in-plane size. This enables to reduce 3D Laplace equation to a 2D Poisson equation and to develop efficient parallel algorithm for stack simulation. In the simplest variant each individual module "MEA + BiP" is solved on a separate processor. Typically, number of cells in a stack is 10 to 100; this algorithm is thus most suitable for small- and medium-scale parallel machines. Much faster method is to cut every module to a number of "stripes" and to solve each stripe on a separate processor. Numerical tests show that already with 8 stripes per module solution of electric problem with this method is obtained roughly ten times faster than expected. Evidently, striping algorithm provides much faster convergence of iterative Poisson solver. The effect presumably is due to fast damping of high-frequency modes of potential in the iteration process. This algorithm may open up possibilities for fast simulation of real 100-cell stacks using massively parallel machines.

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. M. Müller	1.2262 PCT	Brennstoffzellensystem und Verfahren zum Betreiben derselben
M. Schonert	1.2291 EP	Strukturierte Elektrode für den Einsatz in eine Brennstoffzelle
Dr. C. Schlumbohm	1.2295 EP	Direkt-Alkohol-Brennstoffzellenstapel mit einem Kohlendioxidabscheider
Prof. Dr. D.U. Sauer	1.2318 PCT/EP	Verfahren zur elektrochemischen Aktivierung von Brennstoffzellen
Dr. M. Müller	1.2326	Abgasreinigung für eine Brennstoffzelle bzw. einen Brennstoffzellenstapel
Dr. M. Müller	1.2330	Brennstoffzellensystem und Verfahren zur Regelung eines Brennstoffzellensystems
Dr. M. Müller	1.2331	Brennstoffzellensystem und Verfahren zur Regelung eines Brennstoffzellensystems
Dr. M. Stähler	1.2342	Vorrichtung und Verfahren zur Kalibrierung eines Kohlendioxidsensors
Dr. H. Janßen	1.2398	Wärmeaustauscher

Erteilte Patente

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. J. Divisek	1.1462	Herstellung von Gasdiffusionselektroden durch elektrolytische Abscheidung eines Katalysators
Th. Bewer	1.1818 EP	Brennstoffzellen-Stapel
Prof. H. Baltruschat	1.1854	Brennstoffzellenstapel mit Kreislaufführung
H. Schmitz	1.1982	Schichtsystem für eine Gasdiffusionselektrode, Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung des Schichtsystems
Th. Bewer	1.2001	Bipolare Platte für eine Brennstoffzelle und Brennstoffzellenstapel
Dr. J. Bringmann	1.2067 EP	Kathode für eine Direkt-Methanol-Brennstoffzelle sowie Verfahren zum Betreiben derselben
Dr. C. Schlumbohm	1.2072	Katalysatorschicht, geeignete Katalysatorpaste, sowie Herstellungsverfahren derselben

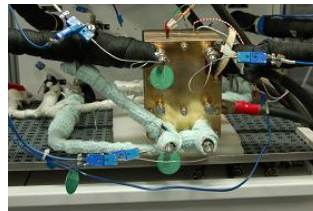
3.2 **Schwerpunktthema** **Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**

3.2.1 **Ziele und Tätigkeitsfelder**

Nutzfahrzeuge, Baumaschinen, Schiffe und Flugzeuge werden weiterhin auch längerfristig mit Diesel beziehungsweise Kerosin angetrieben. Wesentliche Energieeinsparungen lassen sich bei zunehmender Elektrifizierung durch effizientere Stromerzeugung an Bord realisieren. Diese sogenannten Bordstromversorgungen (englisch: Auxiliary Power Unit, APU) müssen aus Sicht der Endanwender in praktikabler Weise mit dem bereits an Bord befindlichen Kraftstoff betrieben werden, was die Reformierung dieser so genannten Mitteldestillate erfordert. Hierbei bietet die Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC) in Kombination mit einer entsprechenden Reformertechnologie an Bord die Möglichkeit, Strom effizient zu erzeugen, insbesondere auch in Stillstandszeiten des Antriebsaggregates.

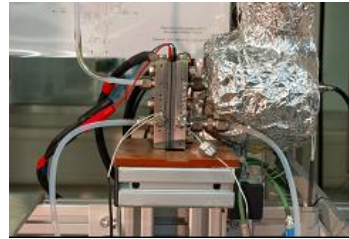
Die HT-PEFC, basierend auf phosphorsäuredotierten Polybenzimidazol-Membranen, hat eine typische Arbeitstemperatur von 160 °C. Aufgrund des hohen Temperaturniveaus hat sie eine hohe CO-Toleranz, was sie für den Betrieb in Kombination mit Reformern prädestiniert. Im Gegensatz zu Nafion basierten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen ist Wasser für die ionische Leitfähigkeit der Membran nicht notwendig; eine Befeuchtung der Gase ist somit nicht erforderlich. Ein weiterer Vorteil der HT-PEFC-Technologie ergibt sich aus dem hohen Temperaturunterschied zwischen dem Stack und der Umgebungstemperatur; die Kühlung kann deutlich kompakter gestaltet werden als bei klassischen PEMFC-Systemen.

Bei allen Vorteilen muß jedoch verhindert werden, daß die Säure aus der Membran ausgetragen wird; Betriebsbedingungen bei denen flüssiges Wasser in den Zellen entstehen kann, sollten vermieden werden. Darüber hinaus zeigt sich unterhalb einer Temperatur von 60 °C, daß der Membranwiderstand deutlich ansteigt. Ein Betrieb im niedrigen Temperaturbereich ist somit zu vermeiden, was aufgrund der Betriebsstrategien und der spezifischen Einsatzbereiche berücksichtigt wird.



Seit 2005 werden im IEF-3 Forschungsarbeiten im Bereich der HT-PEFC durchgeführt. Dies sind auf der einen Seite Arbeiten im Bereich der Elektrodenentwicklung und auf der anderen Seite Arbeiten im Bereich der Stackentwicklung. Aufgrund der positiven Erfahrungen mit dieser Technologie und der Abschätzung der möglichen Einsatzpotentiale wurde beschlossen, das Thema als neuen Schwerpunkt innerhalb der Brennstoffzellenforschung zu etablieren. Folgerichtig wurde im Jahr 2008 die neue Abteilung „Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle“ gegründet. Die derzeitigen Schwerpunkte der Abteilung umfassen drei Themen. Diese sind Elektrodenentwicklung, Stackentwicklung im 5 kW Leistungsbereich und Modellierung und Simulation.

Aufgrund der langjährigen Erfahrungen des Instituts in der SOFC und DMFC Forschung und Entwicklung sind Synergieeffekte vorhanden, die die HT-PEFC Entwicklung beschleunigen. Wesentliche, im Bereich der DMFC etablierten Methoden, der Elektroden-, Zell-, und Stack-technologie, konnten adaptiert werden. Bei den verfahrenstechnischen Simulationen zur Auslegung von Zellen und Stacks konnte auf die Erfahrungen aus dem SOFC-Bereich zurückgegriffen werden. Somit war es in den letzten Jahren möglich das neue Themenfeld effektiv als einen neuen Schwerpunkt aufzubauen.



Gestützt wird die Aktivität durch nennenswerte Investition im Labor. Die vorhandenen Einzelzellteststände wurden teilweise modifiziert. Darüber hinaus wurden zwei neue Teststände, speziell ausgelegt für die HT-PEFC Technologie beschafft und in Betrieb genommen. Mit diesen beiden Testständen wird nun der Stack-Leistungsbereich bis 5 kW_{el} abgedeckt.

3.2.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.2.2.1 Elektroden- und MEA-Entwicklung

Basierend auf den Ergebnissen der letzten Jahre wird die Elektroden- und MEA-Entwicklung intensiv weiterverfolgt. Als Membranmaterial kommt ABPBI (Poly(2,5-benzimidazol)) zum Einsatz, welches von einer Firma (FuMA-Tech GmbH) geliefert wird.

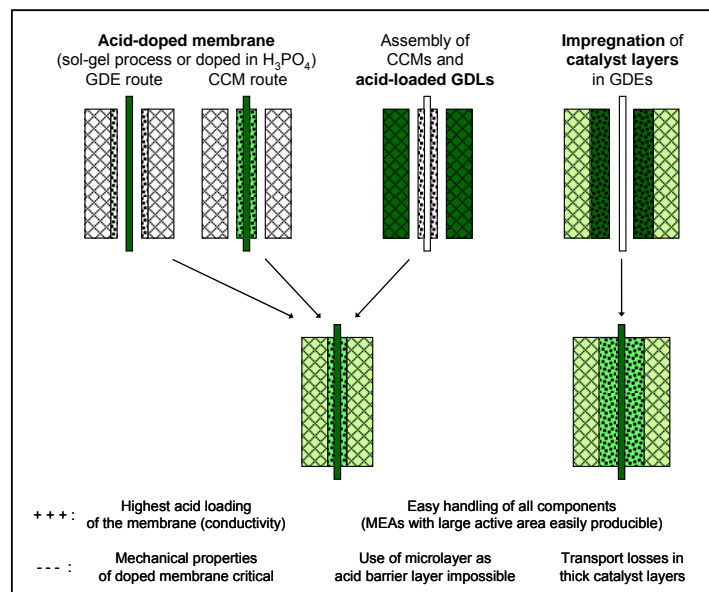


Abb. 59: Konzepte zur Einführung von Phosphorsäure in HT-PEFC-MEAs

ABPBI zeichnet sich wie auch das in kommerziellen MEAs verwendete PBI (Poly(2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazol)) durch eine hohe Aufnahmefähigkeit für Phosphorsäure und

damit die Möglichkeit zur Einstellung hoher protonischer Leitfähigkeiten aus. Im unvernetzten Zustand ist ABPBI allerdings in Phosphorsäure löslich, sodaß ein Sol-Gel-Prozess zur direkten Herstellung phosphorsäuredotierter Membranen ausscheidet.

Durch die starke Quellung der Membran bei der Säureaufnahme (Volumenänderung stark anisotrop: Zunahme der Dicke um den Faktor drei und nur vier prozentige Zunahme der Fläche) ist die Handhabung von dotierten Membranen (für eine Beschichtung mit Katalysator oder für ein Verpressen mit Gasdiffusionselektroden) erschwert. Im IEF-3 wurde daher ein Prozeß weiterentwickelt, der das Einbringen der Säure über die Elektroden und damit die einfache Herstellung von MEAs mit großer Zellfläche ermöglicht (Abb. 59). Der Vorteil der im IEF-3 entwickelten Methode (Abb. 59, rechts) liegt in der leicht zu realisierenden kontinuierlichen Herstellung von (säurebeladenen) Gasdiffusionselektroden sowie der einfachen Handhabbarkeit aller Komponenten bei der MEA-Zusammenführung. Hierzu werden Gasdiffusionselektroden (GDE) hergestellt, wobei als Trägermaterialien Gewebe oder Vliese verwendet werden, die mit einer Micro Porous Layer (MPL) ausgestattet sind welche als Phosphorsäuresperre dient.

Eine Imprägnierung von 6 mg H_3PO_4 pro cm^2 Elektrodenfläche Anode und Kathode wäre für die maximale Leitfähigkeit der reinen Membran ausreichend, falls die Säure komplett von den Katalysatorschichten in die Membran übertreten würde. Eine Dotierung mit 10 mg H_3PO_4 pro cm^2 zeigt jedoch, daß dies nicht ausreichend ist: Zelltests ergaben eine maximale Leistungsdichte von 110 mW/cm^2 statt der erwarteten 250 mW/cm^2 (Abb. 60). Erst mit einem hohen Phosphorsäureüberschuß können die erwarteten Leistungsdichten erreicht werden; ein erheblicher Anteil an Phosphorsäure verbleibt in den Katalysatorschichten und sorgt auch dort für hinreichende Protonenleitfähigkeit.

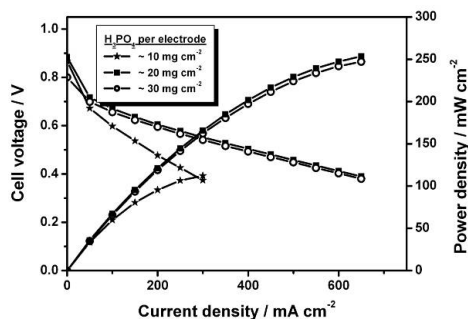


Abb. 60: U(j)-Kennlinien (160 °C, H₂/Luft) von MEAs mit unterschiedlichen PTFE-Gehalten in der Katalysatorschicht

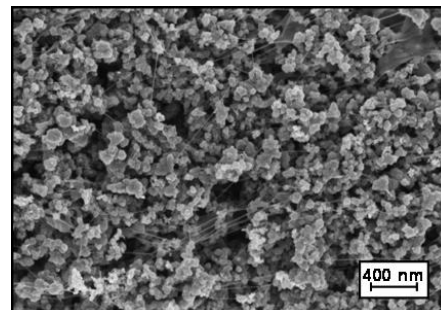


Abb. 61: REM-Aufnahme einer Elektrode mit 20% Pt/C und 40 Gew.-% PTFE

Die Katalysatorschicht wird derzeit durch einen Rakelprozess aufgebracht, wobei die Optimierung von Zusammensetzung und Herstellung der Beschichtungsdispersionen und des Auftragsverfahrens für eine ideale Feinverteilung von Katalysator und polymerem Binder (PTFE) in der Elektrode sorgt (Abb. 61). Alternative Beschichtungsverfahren werden in der Zukunft im neuen Fertigungstechnikum des IEF-3 evaluiert werden.

Obwohl die Assemblierung der MEAs und die damit verbundene Phosphorsäureumverteilung ohne einen Heißpressprozess direkt in der Zelle erfolgt, können MEAs bereits kurz nach einem ersten Aufheizen auf Betriebstemperatur belastet werden. Nach nur 12 min wird so z.B. bei einer Zellspannung von 600 mV eine Stromdichte von 200 mA/cm² erreicht (Abb. 60), eine Grobverteilung der Säure ist somit abgeschlossen. Nach etwa 70 bis 100 Stunden erreicht die MEA ihre maximale Leistung. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass nach dieser Zeit die Säurefeinverteilung innerhalb der MEA abgeschlossen ist. Ein Einfluss dieser schnellen Einfahrprozedur auf die Lebensdauer konnte nicht festgestellt werden.

Neben einer kontinuierlichen Optimierung des Aufbaus und der Herstellung der MEAs werden zukünftig vor allem Grundlagenuntersuchungen zur Beschreibung der (im Vergleich zu einer klassischen PEFC hohen) kathodischen Verluste durchgeführt, um mittelfristig eine Anhebung der typischen Betriebsspannung der HT-PEFC von derzeit 550 – 600 mV auf mindestens 650 mV und damit eine Erhöhung des Wirkungsgrades zu erreichen.

3.2.2.2 Stackentwicklung

Das Ziel der Stackentwicklung ist es HT-PEFC-Stacks der Leistungsklasse von 5 kW auszuliegen, zu bauen und zu testen. Im Blickpunkt der Entwicklung stehen dabei insbesondere die Anwendungen im Bereich der Bordstromversorgung für den sich die HT-PEFC in Kombination mit einem Reformer besonders eignet. Speziell dann, wenn der Kraftstoff verwendet werden kann, der sich im Fahrzeug befindet. Da auch in Zukunft sowohl Diesel als auch Kerosin zum Einsatz kommen werden, erfolgt die Auslegung der Stacks für das Reformatgas, mit typischerweise 33 % Wasserstoff und 1 % Kohlenmonoxid im feuchten Reformat. Aufgrund der Betriebstemperatur zwischen 140 °C und 180 °C sind die Stacks in der Lage, den hohen CO-Gehalt im Brenngas zu verkraften. Die Stacks sind für den Betrieb mit Umgebungsdruck ausgelegt und benötigen, aufgrund des Einsatzes der phosphorsäuredotierten PBI Membranen keine externe Befeuchtung, was zu einem vereinfachten Systemlayout führt. In den Stacks werden sowohl eigenen MEAs als auch MEAs von Kooperationspartnern verbaut.

Im Rahmen der Stackentwicklung werden verschiedene Stackkonzepte erprobt. Ein HT-PEFC-Stack der 100 W-Klasse wurde schon 2006 entwickelt und getestet. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen und den Erfahrungen im Bereich der DMFC-Stackentwicklung, wurden weitere Konzepte erstellt. Für die 5 kW Leistungsklasse wurde in Anlehnung an den 100 W Stack ein Konzept entwickelt, bei welchem die elektrochemisch aktiven Bereiche strikt von den Bereichen der Ölkühlung getrennt sind. Der Vorteil dieses Konzeptes ist, dass einzelne Zellen ausgetauscht werden können, ohne dass Kühlmittel in die elektrochemisch aktiven Bereiche gelangt. Des Weiteren sind Leckagen im Bereich der Kühlmedienverteilung durch außen liegende Manifolds sofort durch optische Kontrolle erkennbar. Die Bipolarplatteneinheit besteht also, wie in Abb. 62 gezeigt, aus drei Komponenten; den zwei Reaktandenbipolarplatten und der separaten Kühlplatteneinheit. Die Bipolarplatten bestehen aus graphitischen Materialien mit eingefrästen Flowfields, wohingegen die separaten Kühlzellen aus Metall hergestellt sind. Der Stack hat eine aktive Zellfläche von 320 cm². Bei Betrieb des Stacks mit Dieselreformat sind ca. 60 Zellen notwendig, um eine Leistung von 5 kW zu erreichen.

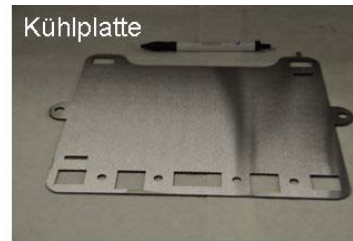
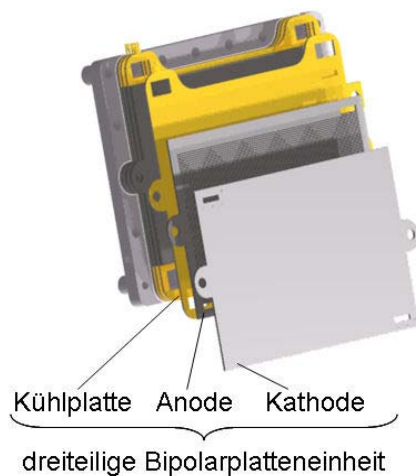


Abb. 62: Stackkonzept mit Trennung von Kühl- und Reaktionsbereich

Bei der Entwicklung eines weiteren Stackkonzeptes, basierend auf rein graphitischen Materialien, wurde der Schwerpunkt auf eine flexible Kühlung und eine einfache Fertigungstechnik gelegt. Auch dieser Stack wird mit Reformat versorgt, das über in die Bipolarplatte integrierte Manifolds in die Zellen mit einer aktiven Fläche von 200 cm^2 gelangt. Die Kühlkanäle sind ebenfalls in die Bipolarplatte integriert und befinden sich auf der Rückseite der Kathode. Damit besteht die Bipolarplatteneinheit aus Reaktandenverteilung und Kühlung aus zwei Teilen; (Abb. 63) der anodischen und der kathodischen Bipolarplatte. Als Kühlmedien können bei diesem Konzept sowohl Luft als auch die üblichen Wärmeträgeröle zum Einsatz kommen. Die Dichtung der Kühlseite kann momentan durch O-Ringe aus FKM oder Klebverbindungen realisiert werden. Im Hinblick auf die Automatisierbarkeit und Vereinfachung der Fertigung ist die Klebverbindung langfristig zu präferieren. Aufgrund der kompakten Bauweise kann ein Stack der 5 kW-Klasse aus mehreren Modulen mit etwa 10 Zellen pro Modul realisiert werden. Damit kann der Stack auch im Falle des Versagens eines Modules mit verringerter Leistung weiter betrieben werden.

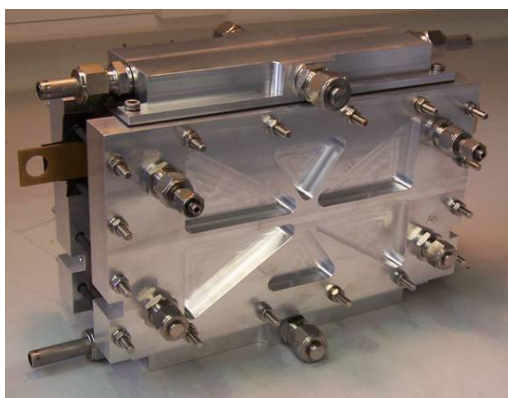


Abb. 63: HT-PEFC Stack mit 200 cm^2 aktiver Fläche für Luft- und Flüssigkühlung

3.2.2.3 Modellierung und Simulation

Bei der Modellierung von Brennstoffzellenstapeln sind stark nichtlinear gekoppelte Prozesse auf unterschiedlichen Raum- und Zeitskalen zu berücksichtigen. Diese unterschiedlichen Skalen verhindern die Verwendung eines einzigen Modellansatzes. Deshalb ist es sinnvoll, für die jeweilige Problemstellung ein geeignetes Modell bzw. Simulationswerkzeug auszuwählen. Der Schwerpunkt der Arbeiten liegt zum Einen auf der Aufklärung von grundlegenden physikalisch/chemischen Zusammenhängen. Zum Anderen werden die Entwicklungsarbeiten neuer Brennstoffzellen und Zellstapel unterstützt. Dabei wird in Zukunft eine intensive Zusammenarbeit mit dem neuen physiko/chemischen Analyselabor des Institutes stattfinden, um die Aufklärung von Struktur-Wirkungs-beziehungen sowohl mit mathematischen als auch mit experimentellen Methoden voranzutreiben.

Die Kernkomponente einer jeden Brennstoffzelle wird aus dem Verbund von Membran-Elektroden-Einheit (MEA) und Gas-Diffusions-Schicht (GDL) gebildet. In ersterer finden die elektrochemischen Prozesse statt, welche letztendlich den Stoff- und Energie-Umsatz der Zelle bestimmen. Dieser Verbund aus MEA / GDL besteht aus einer Mischung unterschiedlicher Materialien, welche sowohl im nm Maßstab (Elektrode) als auch im μm Maßstab (GDL) eine komplexe Struktur aufweisen. Neben Geweben werden in der HT-PEFC Vliese und Papiere als Material der GDL eingesetzt. Die letzten beiden Materialklassen haben, im Gegensatz zu den Geweben, eine eher zufällige Feinstruktur. MEAs mit unterschiedlichen Substraten verhalten sich erwartungsgemäß unterschiedlich. Dies aufzuklären und ein grundlegendes Verständnis der Struktur und der Struktureinflüsse auf die Eigenschaften zu erhalten, ist Ziel einer Kooperation mit dem Institut für Stochastik der Universität Ulm (BMBF, 03SF0324). Die quantitative Beschreibung der Mikrostruktur wird mittels stochastischer Methoden durchgeführt. Aus 3D synchrotrontomographischen Aufnahmen und 2D REM Aufnahmen werden Strukturparameter extrahiert. Diese dienen dazu, mittels einer Poisson-Line-Tessellation und anschließender Dilatation der Linien ein statistisch äquivalentes 3D Schichtmodell einer GDL aufzubauen. Eine Realisierung des Modells ist in Abb. 64 dargestellt. Die weißen Flächen repräsentieren den Binder, der bevorzugt zwischen den Fasern zu finden ist.

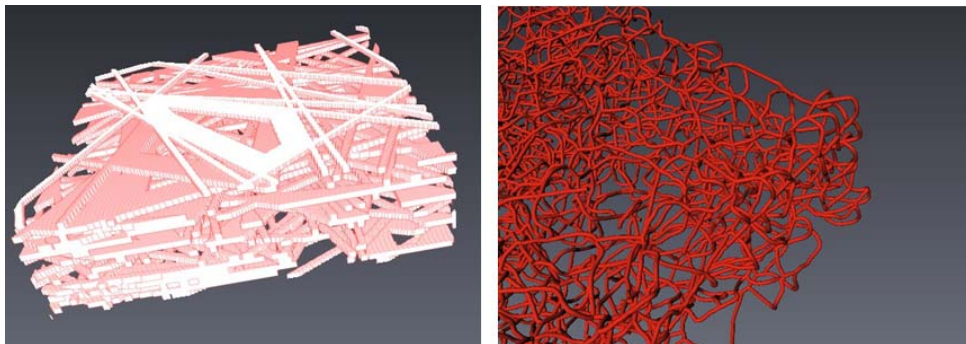


Abb. 64: Schichtenmodell (links) und Graphendarstellung des Porenraums (rechts)

Das Schichtenmodell bildet die Basis für die Berechnung der Struktureigenschaften, welche für den Stofftransport von wesentlicher Bedeutung sind (wie z. B. Koordinationszahlen und die Tortuosität). Um die charakteristische Struktur des Porenraumes zu ermitteln, wird dieser

als Graph aus dem Modell extrahiert (Abb. 64), wobei eine Wichtung des Porenraumes für jedes Segment des Graphen vorgenommen wird. Hierdurch wird die „Transportkapazität“ der einzelnen Porensegmente berücksichtigt. Die Tortuosität wird im allgemeinen als die effektive Weglänge des Gases durch das Material im Vergleich zur Materialdicke beschrieben (Abb. 65). Im Rahmen des stochastischen Modells der Feinstruktur wird die Tortuosität als kürzester Weg von einer Seite der GDL zur anderen Seite entlang der Kanten des Graphen definiert. Neben der mittleren Tortuosität wird zusätzlich die Tortuositätsverteilung bestimmt. An die Stelle eines einzelnen Wertes tritt somit eine Verteilungsfunktion, welche Informationen über die Struktur enthält. Einen Vergleich der Tortuositätsverteilung, berechnet aus den 3D-Synchrotrondaten und dem Feinstrukturmodell mit verschiedenen Modellen zur Abbildung des Binders ist in Abb. 65 zu sehen. Erkennbar ist hierbei, dass das Modell des Binders einen großen Einfluss auf die Tortuositätsverteilung hat, wobei der Mittelwert der Tortuosität in den gezeigten Fällen vergleichbar ist.

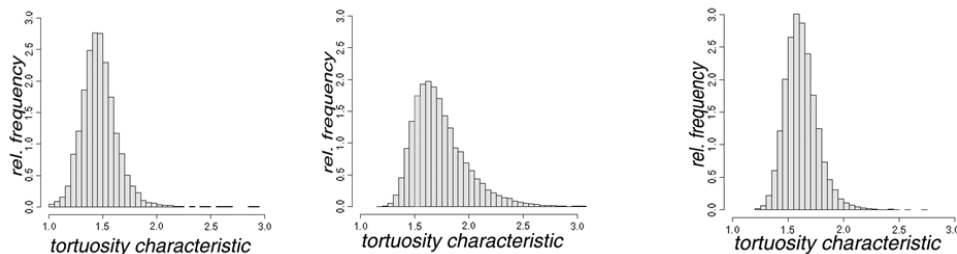


Abb. 65: Tortuosität ermittelt aus den 3D Daten (links), aus dem Modell. Komplette Füllung einzelner Zellen mit Binder (mitte) und teilgefüllte Zellen mit Binder (rechts)

Parallel zur stochastischen Modellierung werden CFD Simulationen (computational fluid dynamics) zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports in HT-PEFCs durchgeführt. CFD Modelle zeichnen sich durch eine hohe Flexibilität aus, sie sind jedoch aufgrund der komplexen Numerik sehr Rechenzeitintensiv. Darüber hinaus werden viele Parameter benötigt, welche teilweise experimentell nur schwer zugänglich sind. CFD-Modelle sind jedoch eine unverzichtbare Werkzeugkomponente bei der Entwicklung neuer Zellen und Zellstapel. Deshalb wird in Zusammenarbeit mit dem National Research Council (NRC, Kanada) an der Entwicklung neuer Brennstoffzellenmodelle gearbeitet.

Um einzelne physikalische Effekte und deren Wechselwirkung miteinander zu beschreiben, sind analytische Modelle die Methode der Wahl. Hier kann anhand "einfacher" Modelle, die mit wenigen Parametern auskommen, das Verhalten von Brennstoffzellen und Zellstapeln beschrieben werden. Die analytische Modellbildung ist ein essentielles Werkzeug für die Verknüpfung von Daten aus Experiment und Simulation. Im Folgenden wird gezeigt, wie mittels eines analytischen Modells wichtige Modellparameter aus experimentellen Daten gewonnen werden können.

Eines der einfachsten Modelle zur Beschreibung einer Brennstoffzelle hat nur vier Parameter. Dieses Modell wird benutzt, um die Parameter aus gemessenen Strom/ Spannungskurven einer HT-PEFC zu extrahieren. Folgende Modellannahmen liegen zugrunde: Die Sauerstoffreduktion genügt dem Tafel Gesetz. Transportverluste in der kathodischen Katalysatorschicht sind vernachlässigbar. Der Sauerstofftransport in der Gasdiffusionslage ist diffusiv. Die Membran ist gasundurchlässig. Die Zelle ist isotherm und in den Kanälen kann Pfropfen-

strömung angenommen werden. Unter der Annahme, daß die anodenseitigen Verluste vernachlässigbar sind, läßt sich die Zellspannung nach der Lösung eines Systems von Erhaltungsgleichungen wie folgt schreiben:

$$V_{cell} = V_{oc} - b \ln \left(\frac{c_{ref} f_{\lambda} J}{c_{ox}^0 j^*} \right) + b \ln \left(I - \frac{f_{\lambda} J}{j_{lim}} \right) - R_{cell} J$$

mit den Symbolen: Tafelsteigung b , Austauschstromdichte j^* , Grenzstromdichte j_{lim} , Funktion f_{λ} und Zellwiderstand R_{cell} . V_{oc} ist die offene Zellspannung, c_{ref} , c_{ox} sind die Referenz- bzw. die Sauerstoffkonzentrationen.

$$b = \frac{RT}{\alpha F} \quad j_{lim} = \frac{4FD_b c_{ox}^0}{l_b} f_{\lambda} = -\lambda \ln \left(I - \frac{I}{\lambda} \right)$$

Die Gleichung zur Beschreibung der Zellspannung enthält die vier Parameter b , j^*/c_{ref} , j_{lim} und R_{cell} . Schreibt man die Gleichungen für zwei verschiedene Stöchiometrien und zieht sie voneinander ab, so ergibt sich eine Gleichung mit zwei Parametern (b , j_{lim}), die sich problemlos an die Differenz von zwei gemessenen U/I-Kennlinien mit unterschiedlichen Stöchiometrien anpassen lassen.

$$V_{cell}(\lambda I) - V_{cell}(\lambda 2) = -b \ln \left(\frac{\phi_{\lambda 1}}{\phi_{\lambda 2}} \right) + b \ln \left(\frac{j_{lim} - \phi_{\lambda 1} J}{j_{lim} - \phi_{\lambda 2} J} \right)$$

Diese Parameter werden verwendet, um mit der ursprünglichen Gleichung die beiden verbleibenden Parameter zu ermitteln. Im Gegensatz zu einem direkten numerischen Anpassen der vier Parameter sind bei dieser Methode Konvergenzprobleme auszuschließen. Für die Parameter wurden folgende Werte bestimmt:

$$b : 0,048 \text{ V} \quad j_{lim} : 1,34 \text{ A cm}^{-2} \quad j^* : 1,5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2} \quad R_{cell} : 0,26 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$$

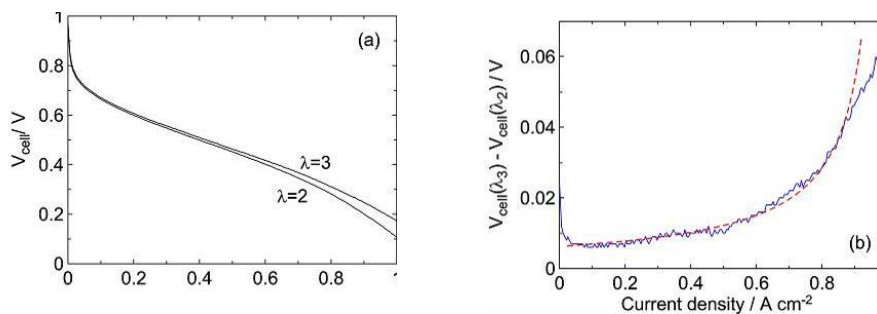


Abb. 66: (a) Polarisationskurven aus Experiment, (b) blaue Linie: Differenz der Kurven aus (a), rote Linie: Modell

Die Differenz der verwendeten experimentellen Strom/Spannungskurven bzw. deren Anpassung ist in Abb. 66 dargestellt. Die Güte der Anpassung ist in Abb. 67 zu sehen. Die

Abweichungen bei hohen Stromdichten in Abb. 67 sind darauf zurückzuführen, dass die Modellannahmen in diesem Bereich nicht erfüllt sind. Basierend auf einem analytischen Modell stehen somit erstmals zuverlässige Parameter zur modellmäßigen Beschreibung von HT-PEFCs zur Verfügung.

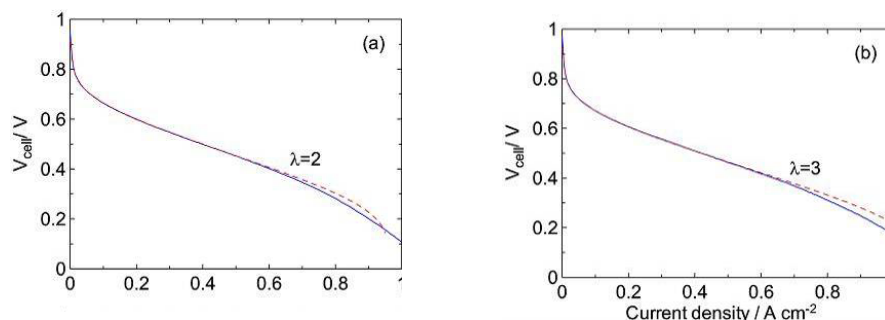


Abb. 67: blaue Linien: Polarisationskurven aus Experiment / rote Linien : Modell für Luftüberschuss von $\lambda=2$ (a) und $\lambda=3$ (b)

3.2.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
PD Dr. W. Lehnert	3915 w.lehnert@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
A. Bendzulla	2177 a.bendzulla@fz-juelich.de	Entwicklung von HT-PEFC Stacks, Benchmarking von Stackmaterialien
D. Froning	6676 d.froning@fz-juelich.de	Modellierung von Brennstoffzellen, Informatik, Software Engineering
N. Jahani	3018 n.jahani@fz-juelich.de	Modellierung und Simulation von HT-PEFCs
B. Kohnen	5406 b.kohnen@fz-juelich.de	Betreuung von HT-PEFC Testständen und Untersuchungen von HT-PEFCs
Prof. Dr. A. Kulikovsky	5396 a.kulikovsky@fz-juelich.de	Entwicklung analytischer und numerischer Modelle von HT-PEFCs, DMFCs und SOFCs
H.-F. Oetjen	6029 h-f.oetjen@fz-juelich.de	Entwicklung von Teststandkonzepten für die HT-PEFC, Untersuchung und Charakterisierung von HT-PEFCs
Dr. U. Reimer	3537 u.reimer@fz-juelich.de	Leiter Gruppe HT-PEFC Modellierung und Simulation
Dr. Chr. Wannek	4013 c.wannek@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe MEA-Entwicklung, Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten für die DMFC und HT-PEFC

3.2.4 Wichtige Veröffentlichungen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Wannek, C.; Kohnen, B.; Oetjen, H.-F.; Lippert, H.; Mergel, J.

Durability of ABPBI-based MEAs for High Temperature PEMFCs at Different Operating Conditions

Fuel Cells, 8 (2008) 87-95

High temperature PEMFCs based on phosphoric acid-doped ABPBI membranes have been prepared and characterised. At 160 °C and ambient pressure fuel cell power densities of 300 mW cm⁻² (with hydrogen and air as reactants) and 180 mW cm⁻² (with simulated diesel reformat/air) have been achieved. The durability of these membrane electrode assemblies (MEAs) in the hydrogen/air mode of operation at different working conditions has been measured electrochemically and has been correlated to the cell resistivity, the phosphoric acid loss rate and the catalyst particle size. Under stationary conditions, a voltage loss of only -25 µV h⁻¹ at a current density of 200 mA cm⁻² has been deduced from a 1,000 h test. Under dynamic load changes or during start-stop cycling the degradation rate was significantly higher. Leaching of phosphoric acid from the cell was found to be very small and is not the main reason for the performance loss. Instead an important increase in the catalyst particle size was observed to occur during two long-term experiments. At high gas flows of hydrogen and air ABPBI-based MEAs can be operated at temperatures below 100 °C for several hours without a significant irreversible loss of cell performance and with only very little acid leaching.

Wannek, C.; Dohle, H.; Mergel, J.; Stolten, D.

Novel VHT-PEFC MEAs Based on ABPBI Membranes for APU Applications

ECS Trans., 12 (2008) 29-39

The performance of poly(2,5-benzimidazole) (ab-PBI or ABPBI; 'AB' reflects the fact that the polybenzimidazole is formed in head-tail variety) membrane based membrane electrode assemblies (MEA) for use as very high temperature PEFCs (T = 160 – 180 °C) is reported here. In view of the possible future application of this special type of fuel cell - e.g. in auxiliary power units (APU) in trucks or airplanes - these MEAs have been tested with a six-component gas mixture simulating the composition of a fuel gas produced by autothermal reforming of middle distillates such as diesel or kerosene after the shift reaction. The cell performances with hydrogen and synthetic reformat at different operating temperatures of the fuel cell and thus their 'CO tolerances' are presented and discussed. MEAs with an active area of 46 cm² have been operated successfully in a prototype 10-cell stack with novel modular design.

Thiedmann, R.; Fleischer, F.; Hartnig, Ch.; Lehnert, W.; Schmidt, V.

Stochastic 3D Modeling of the GDL Structure in PEMFCs based on Thin Section Detection

J. Electrochem. Soc. **155** (2008) B391-B399

We propose a mathematical model to describe the microstructure of the gas diffusion layer (GDL) in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) based on tools from stochastic geometry. The GDL is considered as a stack of thin sections. This assumption is motivated by the production process and the visual appearance of relevant microscopic images. The thin sections are modelled as planar two-dimensional (2D) random line tessellations which are dilated with respect to three dimensions. Our 3D model for the GDL consists of several layers of these dilated line tessellations. We also describe a method to fit the proposed model to given GDL data provided by scanning electron microscopy images which can be seen as 2D projections of the 3D morphology. In connection with this, we develop an algorithm for the segmentation of such images which is necessary to obtain the required structural information from the given grayscale images.

Thiedmann, R.; Hartnig, H.; Manke, I.; Schmidt, V.; Lehnert, W.

Local Structural Characteristics of Pore Space in GDLs of PEM Fuel Cells Based on Geometric 3D Graphs

J. Electrochem. Soc. *submitted*

Physical properties affecting transport processes of the gas diffusion layer (GDL) in fuel cells mainly depend on the microscopic structure of its pore space. The presented investigation of the pore space is based on geometric 3D graphs, i.e., the complex microscopic structure of the pore space is represented by a 3D graph. This representation contains the essential information on the geometrical structure of the pore space such as its connectivity. Additionally, the vertices and edges of the graph are equipped with marks in order to describe, e.g., the size of pores and throats at given locations. Employing this 3D graph representation of the pore space enables one to investigate local structural characteristics of the GDL by considering local tortuosity characteristics, pore sizes, and connectivity characteristics, respectively. In particular, the notion of a local shortest path length through the pore space of the GDL is introduced and the probability distribution of this random variable is computed. Its mean value is related to the (physical) tortuosity which is given by the ratio of the mean effective path length through the GDL and its thickness. For a better approximation of effective path lengths capacity-weighted shortest paths are considered where the 'capacity marks' of the individual edges of these paths are taken into account. This comprehensive information is used to compare the microstructures of different materials with equal (mean) porosities. Since the proposed method for the construction of the 3D graph is based on 3D voxel data, it can be applied to simulated model data as well as to real (measured) 3D image data gained by means of, e.g., synchrotron tomography. The stochastic 3D model for the GDL considered in the present paper is an extended version of the multi-layer model introduced in [3] including a more flexible modeling of the binder. The dependence of the considered local characteristics of the entire GDL on the choice of the binder model has been demonstrated. The presented procedure allows for a differentiation of structural properties of materials obeying the same porosity.

Kulikovsky, A.A.; Oetjen, H.-F.; Wannek, Ch.

A simple and accurate method for high-temperature PEM fuel cells characterization

J. Electrochem. Soc. submitted

A set of basic parameters for any polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) includes Tafel slope b and exchange current density j_0 of the cathode catalyst, oxygen diffusion coefficient D_b in the cathode gas-diffusion layer and cell resistivity R_{cell} . Recent analytical model of a conventional PEMFC suggests the two-step procedure allowing to evaluate these parameters for high-temperature PEMFC. The procedure requires two polarization curves measured at different oxygen (air) stoichiometries. On the first step the difference of two curves is fitted; the respective fitting equation contains b and D_b only. On the second step one of the polarization curves is fitted to obtain j_0 and R_{cell} and the other curve is used to verify the results. High quality of fitting on both steps confirms validity and accuracy of this approach. The physical background of the method is discussed.

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Ro. Peters	1.2338	Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellensystem sowie Verfahren zum Betreiben derselben

Erteilte Patente

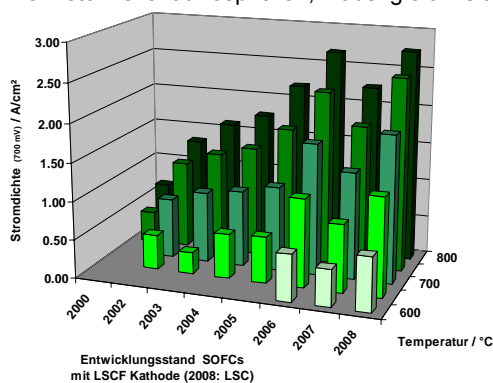
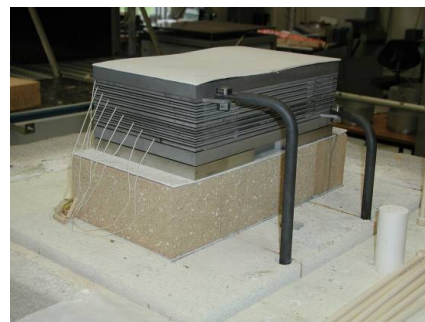
Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
J. Mergel	1.2334	Kühlkörper für Brennstoffzellen

3.3 Schwerpunktthema Festoxid- Brennstoffzellen

3.3.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Hochtemperatur-Brennstoffzellen (engl. Solid Oxide Fuel Cells; SOFCs) sind Stromerzeuger die nicht nur mit reinem Wasserstoff sondern auch mit einer Vielzahl anderer Brennstoffe, wie Biogasen oder Dieselreformat, betrieben werden können. Deshalb ist es möglich, diesen Typ von Brennstoffzellen für verschiedene stationäre und mobile Anwendungen zu nutzen, z. B. im Bereich der dezentralen Energieversorgung für Ein- und Mehrfamilienhäuser oder für industrielle Verbraucher, und im Bereich der mobilen Anwendungen für die Bordstromversorgung in Fahrzeugen, Schiffen und Flugzeugen.

Im Bereich der Forschung und Entwicklung werden in der Arbeitsgruppe Elektrochemie Hochtemperaturbrennstoffzellen neben Zellstapeln (engl. Stacks) besonders auch Einzelzellen getestet, um Auswirkungen der unterschiedlichsten Betriebsbedingungen zu untersuchen. Die Versuchsanlagen sind so ausgerüstet, dass viele Brenngaszusammensetzungen eingestellt werden können, von reinem Wasserstoff bis zu Biogasen mit Verunreinigungen wie Wasserstoffcyanid oder Schwefelwasserstoff. Daneben werden spezielle Testanlagen entwickelt und gebaut, mit welchen die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Stackkomponenten untersucht werden können. Ein Beispiel dafür ist die Wechselwirkung zwischen dem metallischen Interkonnektor und dem Glas- oder Metalllot in verschiedenen Brennstoffzellenatmosphären, wobei gleichzeitig auch die elektrisch isolierende Funktion des



Glaslotes mittels Widerstandsmessungen überprüft wird. Einen ähnlichen Aufbau gibt es auch für die Wechselwirkung zwischen Kontakt- bzw. Schutzschichten und Kathodenmaterial, wobei die Leitfähigkeit kontinuierlich gemessen werden kann. Auch gibt es zurzeit Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Interkonnektormaterialien (mit oder ohne Schutzschicht) und Zellen, wobei gezielt der Einfluss von metallischen Komponenten auf die Zellleistung überprüft werden kann.

Die verschiedenen Anwendungen stellen unterschiedliche Anforderungen an die Haltbarkeit der Brennstoffzelle. Für stationäre Anwendungen wird eine minimale Lebensdauer von 5 Jahren verlangt. In dieser Zeit darf die Brennstoffzelle nicht mehr als 10 % ihrer Anfangsleistung verlieren. Dazu werden sowohl an Einzelzellen als auch an Stacks Dauerversuche

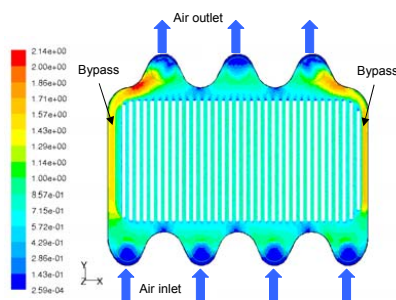


durchgeführt, wobei die Leistung als Funktion der elektrischen Last über die Zeit gemessen wird. Neben der Höhe des Stromes sind dabei auch die Betriebstemperatur und die Brenngaszusammensetzung wichtige Parameter, deren Einfluss untersucht wird. Ein weiteres Thema der Entwicklung und Optimierung ist die Vergleichbarkeit der Messergebnisse von verschiedenen Typen von Zellen und die Analyse der Einflüsse von Werkstoffen und/oder Herstellungsverfahren.

Im Bereich der mobilen Anwendungen sind die Anforderungen an die Stacks durch den dynamischen Betrieb viel härter als bei stationären Anwendungen. Es treten sehr häufig Laständerungen auf, bei denen die Stromstärke sich wesentlich verändern kann. In realen Systemen sinkt die Temperatur des Stacks im Ruhezustand und für den Neustart muss der Stack möglichst schnell wieder auf Betriebstemperatur gebracht werden. Dies stellt große Anforderungen an die verwendeten Werkstoffe und deren thermomechanische Stabilität. Auch diese Vorgänge werden an Stacks untersucht, um technisch interessante Systeme zu charakterisieren. Denn auch hier darf der Stack nach z. B. 100 Zyklen nicht mehr als 10 % seiner Leistung verlieren.



Neben den experimentellen Untersuchungen wird der Betrieb der SOFC durch Modellierung analysiert. Die Prozesse in der SOFC (Ladungs-, Wärme- und Stofftransport) werden anhand mathematischer (partieller Differential-) Gleichungen beschrieben. Die Modelle können sehr detailliert (3-D) die Strukturen und Prozesse beschreiben oder sehr vereinfacht (1-D) aufgebaut werden. Die letzt genannten Modelle sind wesentlich kleiner und dadurch



schneller zu lösen, so dass sie auch als eine Komponente in übergeordneten Systemsimulationen eingesetzt werden können. Durch numerische Lösung aller Modellgleichungen (Simulationsrechnungen) werden Strom-, Temperatur- und Konzentrationsverteilungen ermittelt. Das Betriebsverhalten einer SOFC kann somit vorhergesagt werden, was für Auslegung und Design optimierte Ansätze liefert und damit die Entwicklung beschleunigt.

Die Modellierungsarbeiten werden in speziellen Bereichen durch experimentelle Arbeiten ergänzt, entweder um die Eingangsparameter für die Rechnungen zu bestimmen oder um die Rechenergebnisse zu verifizieren. So werden z.B. gezielt über Diffusions- und Permeationsmessungen Stofftransportparameter in porösen Körpern (Anodensubstrat, Kathodenschicht) bestimmt, die dann in Simulationsrechnungen einfließen. Auch wird in speziellen Messaufbauten über Druckverlust- und Druckverteilungs-

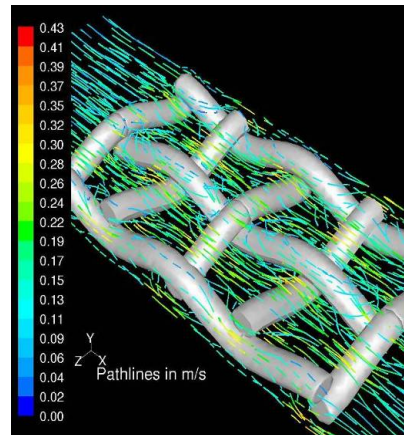
messungen die Strömungsverteilung in den Gasverteilungs Kanälen innerhalb der Zelle bestimmt. Der Messaufbau ermöglicht dabei eine einfache und schnelle Variation der Zufuhrkanäle, wodurch die Geometrie für eine homogene Stoffverteilung optimiert werden kann.

Die Arbeitsgruppe Verfahrenstechnik Brennstoffzellen befasst sich mit Auslegung, Konstruktion und Bau von Testanlagen und deren Komponenten sowie der verfahrenstechnischen Systemanalyse. Die Hauptarbeitsgebiete sind:

Test von Anlagenkomponenten: Für die spezifischen Randbedingungen verbunden mit dem Betrieb bei Temperaturen zwischen 600 und 900 °C sind die wesentlichen Komponenten eines SOFC-Systems, wie Rekuperativ-Wärmetauscher, Vorreformer oder Nachverbrenner nicht kommerziell verfügbar. Deshalb werden Testeinrichtungen aufgebaut, in den Fremdprodukte sowie Eigenentwicklungen charakterisiert und auf ihre Eignung hin untersucht werden.

Zur Unterstützung der Entwicklungsarbeiten wird mit CFD das Verhalten der Komponenten analysiert und es werden Vorschläge zur Optimierung von Design und Betrieb erarbeitet.

Test und Optimierung der Steuer- und Regelkonzepte der SOFC-Systeme: Brennstoffzellen erfordern eine komplexe Anlagen- und Prozesstechnik. Um die Anlagen zuverlässig betreiben zu können, die unterschiedlichen Betriebszustände sicher zu beherrschen und Schäden an der Anlage und der Brennstoffzelle zu verhindern sind spezielle Steuer- und Regelkonzepte erforderlich. Diese werden basierend auf der Erfahrung mit dem Test von Zellen und Stacks erarbeitet und in den vorhandenen Anlagen getestet und weiterentwickelt.



Entwicklung und Bau von Anlagen: Um die Machbarkeit der Technologie zu demonstrieren und das Zusammenspiel aller Komponenten zu erproben wird eine SOFC-Demonstrationsanlage entwickelt und gebaut, die im Erdgasbetrieb eine elektrische Leistung von 20 kW abgeben soll.

Berechnung und Bewertung von Anlagenkonzepten: Basierend auf den experimentellen Erfahrungen werden mit unterschiedlichen Tools stationäre und dynamische Simulationsrechnungen durchgeführt, mit denen verschiedene Anlagenkonzepte bewertet und einzelne Anlagekomponenten ausgelegt werden können.

verschiedene Anlagenkonzepte bewertet und einzelne Anlagekomponenten ausgelegt werden können.

3.3.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.3.2.1 Zell- und Stackentwicklung

In den letzten Jahren lag der Schwerpunkt im Bereich der SOFC Zell- und Stackentwicklung bei der Leistungsoptimierung. Mittlerweile sind die Leistungen der Zellen durch die gezielte Modifizierung von Werkstoffen und (Mikro-)Strukturen sehr gut. Bei der Stackentwicklung wurde diese Zielsetzung beibehalten. Neben der Untersuchung einer neuen Variante des Interkonnektor-Stahls und neu entwickelter Kathoden wurden Messungen durchgeführt zur Optimierung der Dicke der Kathoden-Kontaktschicht, der Kontaktgeometrie zwischen Kathode und Interkonnektor und zur Notwendigkeit einer Schutzschicht auf der Katodenseite des Interkonnektors. Als zweiter Schwerpunkt hat sich die Untersuchung der Lebensdauer von Zellen und Stacks etabliert. Diese Experimente an Stacks sind weitgehend im Rahmen des EU Projekts Real-SOFC gelaufen und werden bei den ausgewählten FuE-Projekten präsentiert (siehe Kapitel 4.2).

Die Arbeiten zu Lebensdauer der Einzelzellen konzentrieren sich hauptsächlich auf die Beeinflussung der elektrokatalytischen Eigenschaften der Zellen durch Fremdstoffe, die aus im System verwendeten Materialien oder aus externen Quellen wie Gasverunreinigungen stammen können.

Chromvergiftung der Kathode

Schon seit längerer Zeit ist bekannt, dass die Anwesenheit von Chromspezies einen negativen Einfluss auf die Leistung der Luftpole hat. Verschiedene Mechanismen dieser Vergiftung werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Wegen der unvermeidbaren Verwendung von Chromoxid-bildenden Stählen in Stack und System ist die Verhinderung dieser Vergiftung eine der wichtigen Aufgaben. Hierzu muss dieser Prozess im Detail verstanden werden. In einer Zusammenarbeit zwischen IEF-1 und IEF-3 werden elektrochemische Messungen an Einzelzellen durchgeführt, wobei gezielt chromhaltige Stähle in die Nähe der Luftpole gebracht werden. Durch Variation der Prozessparameter wie Stromdichte und Dauer der Exposition wird die angebotene Menge an Chrom variiert. Die elektrochemischen Messungen liefern unterschiedliche Verringerungen der Leistung der Zellen. Durch Analyse der Kathoden mittels unterschiedlichster Verfahren wird versucht, die Menge an abgeschiedenem Chrom (in Oxiden) als auch die Verteilung des Chroms in der Kathode zu bestimmen. Diese Informationen werden korreliert mit den elektrochemischen Daten und Ergebnissen aus Messungen zur Bestimmung der Chromabdruckraten, um ein eindeutiges Bild des Vergiftungsprozesses zu bekommen.

Erste elektrochemische Messungen zeigen einen deutlichen Einfluss der chromhaltigen Stähle auf die Leistung der Zellen. Abb. 68 zeigt den Verlauf der Zellspannungen von zwei gleichen Anodensubstratzellen mit LSM-Kathoden als Funktion der Zeit. Die eine Zelle wurde ohne Anwesenheit eines chromhaltigen Stahls betrieben. Diese Zelle zeigt über die komplette Laufzeit nur einen leichten Anfall in der Leistung. Die zweite Zelle wurde unter Anwesenheit eines chromhaltigen Stahls betrieben und zeigt eine deutliche Abnahme der Zellspannung über die gesamte Laufzeit.

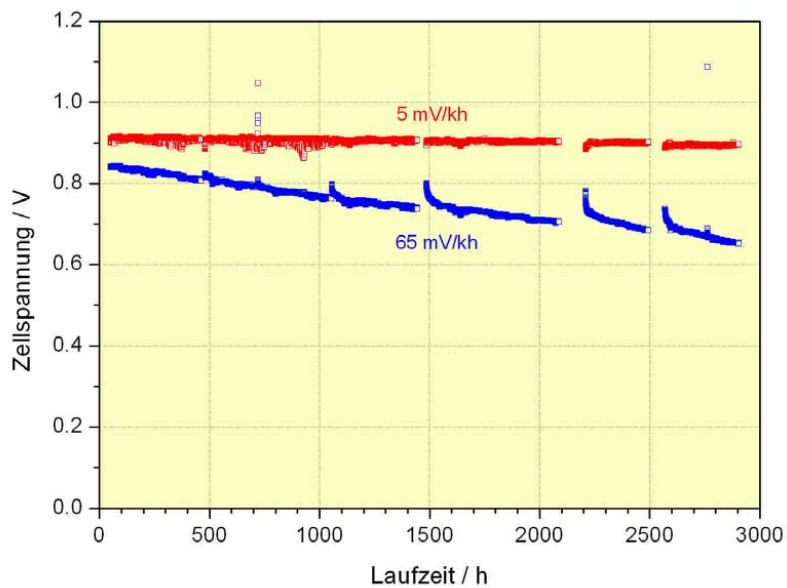


Abb. 68: Zellspannung als Funktion der Laufzeit für zwei Anodensubstrat Zellen betrieben bei 0.3 A/cm^2 und 800 °C mit Wasserstoff: (rot) ohne und (blau) mit chromhaltigem Stahl im Kathodengasraum

Die Bestimmung der gesamten eingelagerten Mengen an Chrom in der Kathodenschicht durch nasschemische Analyse zeigte nur bei einer Expositionsdauer unter 1000 Stunden eine steigende Tendenz. Bei längerer Expositionsdauer nimmt die eingelagerte Menge Chrom nur noch geringfügig zu.

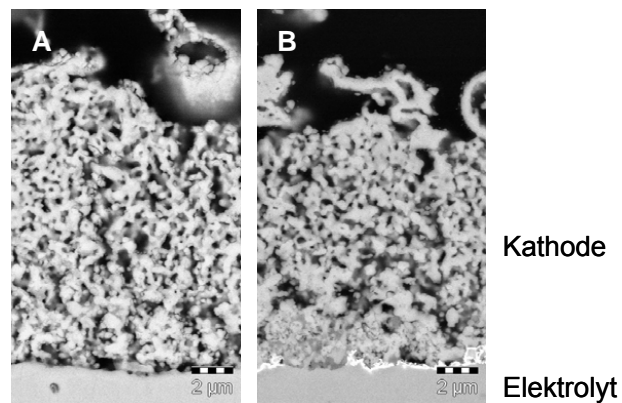


Abb. 69: Elektronmikroskopische Aufnahmen der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt nach 250 Stunden (A) und 3000 Stunden (B) Betrieb bei 800 °C mit chromhaltigem Stahl im Kathodengasraum

Abb. 69 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen von Zellen an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt nach unterschiedlichen Expositionsdauern. Bei zunehmender Expositionsdauer wird eine deutliche Zunahme von Fremdphasen beobachtet, die die Porosität der Kathode stark verringert. Außerdem ändert sich die Mikrostruktur der Ausgangsmaterialien an der Grenzfläche deutlich. Die Dicke der Schicht, in der diese Fremdphasen auftreten, scheint mit der Expositionsdauer zu wachsen. Diese Fremdphasen bestehen aus einem Chrom-Mangan Spinel.

Verunreinigungen im Brenngas

Bei Benutzung von Brenngas, das kein reiner Wasserstoff ist, ist die Anwesenheit von Verunreinigungen fast unumgänglich. Speziell Brenngase biogenen Ursprungs sind stark belastet. Hauptkomponenten sind Sulfide, Zyanide, Halogenide, Boride aber auch Aromate und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Um den Einfluss einiger dieser Brenngasbegleitstoffe auf die elektrochemischen Eigenschaften der Einzelzellen zu testen, wurde ein Prüfstand so modifiziert, dass es möglich ist, diese Verunreinigungen im ppm Bereich in den Brenngasstrom zu dosieren.

Stellvertretend für die verschiedenen Arten der Verunreinigungen wurde jeweils eine Komponente ausgewählt. Bis jetzt wurden Messungen mit Schwefelwasserstoff, Blausäure und Toluol durchgeführt. Bis zu Konzentrationen von 100 ppm für Toluol und 20 ppm für Blausäure wurde kein Einfluss auf die Zelleistung und das Degradationsverhalten festgestellt (Abb. 70).

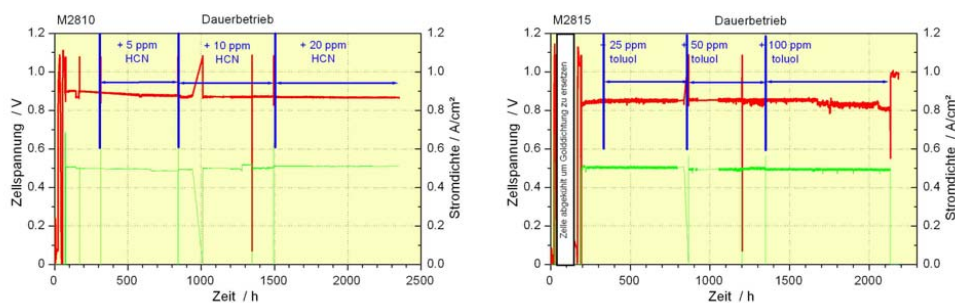


Abb. 70: Zellspannung als Funktion der Laufzeit für eine Anodensubstrat Zelle, betrieben bei 0.5 A/cm² und 800 °C mit Wasserstoff: (links) Zugabe von HCN bis zu 20 ppm; (rechts) Zugabe von Toluol bis zu 100 ppm

Bei Schwefelwasserstoff ist die Situation deutlich anders. Konzentrationen von 30 ppm in Wasserstoff verursachen bei der Zugabe ein deutliches Absinken der Zelleistung (siehe Abb. 71). Anschließend laufen die Zellen mit einer Degradationsrate von ungefähr 6 % in 1.000 Stunden, was mindestens um einen Faktor 6 höher ist als mit reinem Wasserstoff. Diese Erhöhung der Degradationsrate wurde bei H₂S Konzentrationen über 20 ppm beobachtet. Die Degradationsrate ist allerdings nicht proportional zur H₂S Konzentration. Der in Abb. 71A gezeigte Versuch lässt den Schluss zu, dass das Absinken der Leistung reversibel ist, sobald die Zugabe von Schwefelwasserstoff gestoppt wird. Ganz anders sieht der in Abb. 71B gezeigte Versuch aus. Unter nominell gleichen Bedingungen mit gleichen

Zellen erfolgt hier nach unbestimmter Zeit ein katastrophales Versagen der Zelle, verursacht durch eine Umwandlung vom Nickel in Nickelsulfid im Anodensubstrat (Abb. 72).

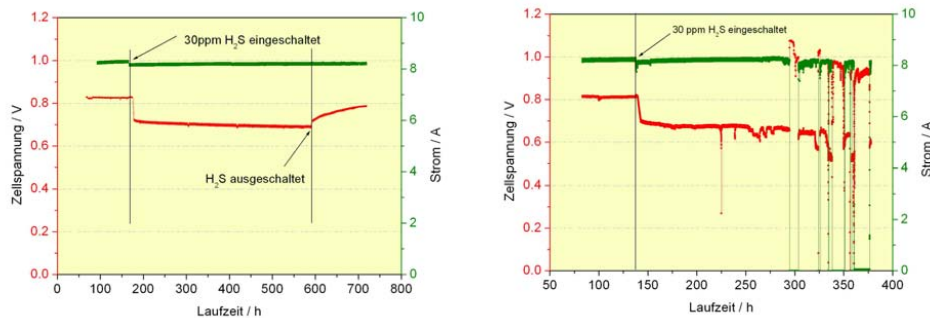


Abb. 71: Zellspannung als Funktion der Laufzeit für eine Anodensubstrat Zelle betrieben bei 0.5 A/cm² und 800 °C mit Wasserstoff unter Zugabe von 30 ppm Schwefelwasserstoff

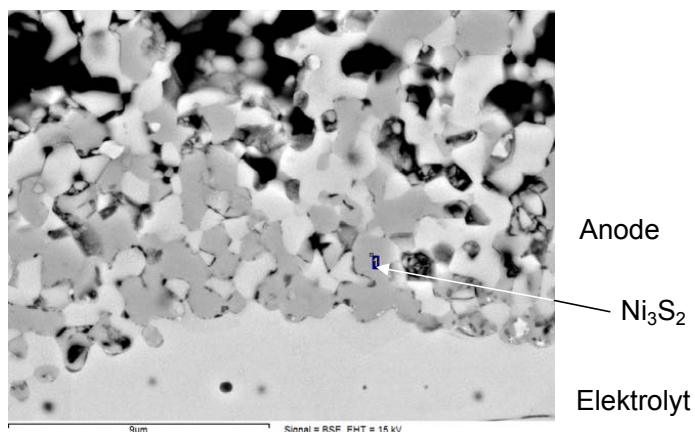


Abb. 72: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Anode nach Betrieb unter schwefelhaltigem Brenngas. Die EDX Analyse der grauen Partikel im Bild ergab eine chemische Zusammensetzung Ni_3S_2 . Es ist in der Grenzfläche fast kein freies Nickel mehr vorhanden

Kontaktschichtdicke

Eine der Probleme beim Bau und Betrieb von Stacks war die mangelnde Reproduzierbarkeit der Zelleistungen in den Stacks, sowohl zwischen unterschiedlichen Stacks als auch zwischen Zellen innerhalb eines Stacks. In einer Messreihe wurden Stacks verglichen mit unterschiedlichen Dicken der kathodischen Kontaktschicht. Bis dahin lag die Standard-Kontaktschichtdicke bei ~100 μm . Es wurden drei sonst baugleiche Stacks assembliert mit 50 μm , 100 μm und 150 μm dicken Schichten. Abb. 73 zeigt die Stromdichte/Spannungs-Kennlinien der Zellen in den drei Stacks. Die Ergebnisse zeigen, dass die Leistung der

einzelnen Ebenen mit zunehmender Kontaktschichtdicke reproduzierbarer wird. Diese Erkenntnisse sind in den Stackbau eingeflossen und haben zu einer deutlich verbesserten Reproduzierbarkeit der elektrochemischen Leistung der Stacks beigetragen.

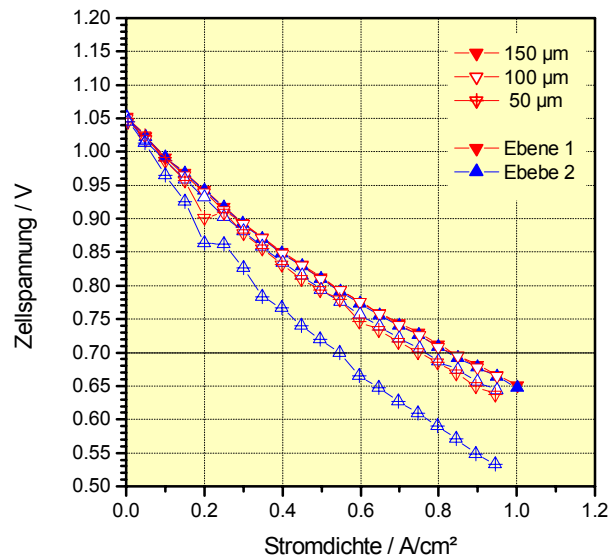


Abb. 73: Stromdichte/Spannungs-Kennlinien für drei Stacks mit unterschiedlich dicken (50, 100 und 150 µm) kathodischen Kontaktschichten bei 800 °C mit Wasserstoff

Kriechfester Interkonnektorstahl

Im Rahmen der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des verwendeten hochtemperaturfesten Stahls wurde von IEF-2 eine Variante des CroFer22APU mit einer verbesserten Kriechfestigkeit (CroFer22H) entwickelt. Um festzustellen, ob die Änderungen in der Zusammensetzung des Stahls Einfluss auf die elektrochemische Leistung und das Degradationsverhalten von Stacks haben, wurden einige Stacks mit Interkonnektorplatten aus dem CroFer22H aufgebaut und getestet. Über 1.500 Betriebsstunden ergaben sich im elektrochemischen Verhalten keine wesentlichen Unterschiede zu Stacks aus CroFer22APU, die unter gleichen Bedingungen getestet worden waren.

Hochleistungs-Kathode

Die Verbesserung der elektrochemischen Leistung der Stacks durch die Verwendung von Lanthan-Strontium-Eisen-Cobaltit Kathoden (LSFC) führt zu einer deutlichen Verbesserung der elektrochemischen Leistung der Stacks. Diese Zunahme ermöglicht ein Absenken der Betriebstemperatur um 100 °C bei gleich bleibender Stackleistung. Bei Verwendung von LSFC-Kathoden ist es allerdings notwendig eine Sperrschicht aus Gadolinium dotiertem Ceroxid (CGO) zwischen dem YSZ-Elektrolyt und der LSFC-Kathode aufzubringen, um eine chemische Reaktion zwischen YSZ und LSFC zu verhindern. Die Struktur dieser dünnen Schicht hat einen wesentlichen Einfluss auf die Höhe der Leistung und die Stabilität der

Zellen. Zellen mit mittels Aufdampfen (PVD) hergestellten Sperrschichten ergaben bei Einzelzellmessungen bessere Leistungswerte als die Zellen, bei denen diese Schicht mittels Siebdruck hergestellt wurde. In sonst baugleichen Stacks zeigte sich allerdings kein Unterschied zwischen diesen Zellen mit unterschiedlich hergestellten CGO-Sperrschichten. Der Grund dafür liegt beim relativ hohen Widerstand der Kontakte im Stack im Verhältnis zum sehr niedrigen Zellwiderstand. Die Kontaktwiderstände bestimmen zu einem wesentlichen Teil die Leistung der Stacks, wenn Zellen mit LSCF-Kathoden eingebaut werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass für die Kontaktsituation im Stack noch Optimierungsbedarf besteht. Diese soll über Modifikation der Werkstoffe und über Anpassung der Geometrie verbessert werden.

Schutzschicht

Um das Abdampfen von Chromspezies aus den chromhaltigen Stähle möglichst weitgehend zu verhindern, wird auf den Interkonnektorplatten eine Schutzschicht aufgebracht. Diese Manganoxid-Schicht soll die Ausbildung einer Chrom-Mangan-Spinel-Schicht auf dem Stahl verstärken. Um die Funktion dieser Schicht zu überprüfen, wurden zwei sonst baugleiche Stacks aufgebaut, wobei in einem die Schutzschicht absichtlich weggelassen wurde. Abb. 74 zeigt den Verlauf der Zellspannungen für diese beiden Stacks.

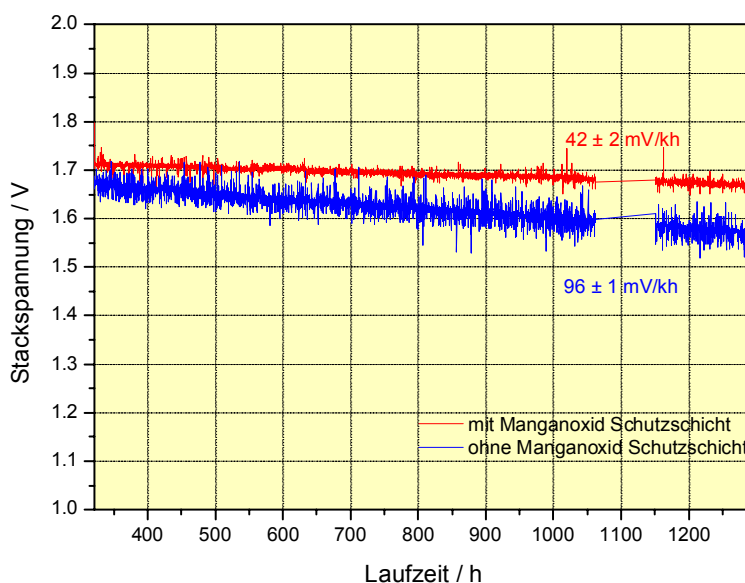


Abb. 74: Zellspannungen als Funktion der Laufzeit für zwei Stacks betrieben bei 800 °C und 0.5 A/cm² mit Wasserstoff: (rot) mit und (blau) ohne Manganoxid-Schutzschicht auf den Interkonnektorplatten

Die Abwesenheit der Manganoxid-Schutzschicht hat einen deutlichen Einfluss auf die Degradationsrate des Stacks. Mit einem mittleren Wert von 96 mV in 1.000 Stunden ist sie doppelt so hoch wie für den Stack mit Manganoxid-Schicht.

3.3.2.2 Systementwicklung und –verifikation

Chromverdampfungsmessungen:

Im Rahmen des vom BMWi geförderten Projektes ENSA (Entwicklung Nebenaggregate SOFC APU) wurden im Auftrag einer beteiligten Firma verschiedene Untersuchungen an Wärmeübertragern durchgeführt.

Es ist bekannt, dass sich Chrom, welches im SOFC-Stack aus den Interkonnektoren verdampft, in der Kathode einlagert und dort zu beschleunigter Alterung führen kann. Da auch die Werkstoffe in der Anlagenperipherie, und hier vor allem der Luftvorwärmer, Chrom enthalten, ist von Interesse, wie viel Chrom aus diesen Quellen in den Stack gelangen kann. Hierzu wurden Chromverdampfungsmessungen an Hochtemperatur-Abgas-Wärmeübertragern (AGW) im stationären sowie im zyklischen Betrieb unter folgenden Randbedingungen durchgeführt:

Zur Bestimmung der Chromabdampfrate wird nahe am AGW-Ausgang (nach einem inerten Rohrstück) ein kleiner Teilstrom (ca. 0,1 bis 0,2%) über ein Glasröhrchen abgesaugt, in dem beim Abkühlen das Chrom auskondensiert. Der abgezweigte Durchfluss wird gemessen, so dass auf die Gesamtmenge hochgerechnet werden kann. Die in diesem Glasröhrchen und in dem angeschlossenen Kühler aufgefangene auskondensierte Chrommenge (sowie einige andere Metalle) wird anschließend mit Säure ausgewaschen und analysiert. Der Aufbau der Probenahmestelle für die Chromverdampfungsmessungen ist in Abb. 75 dargestellt.

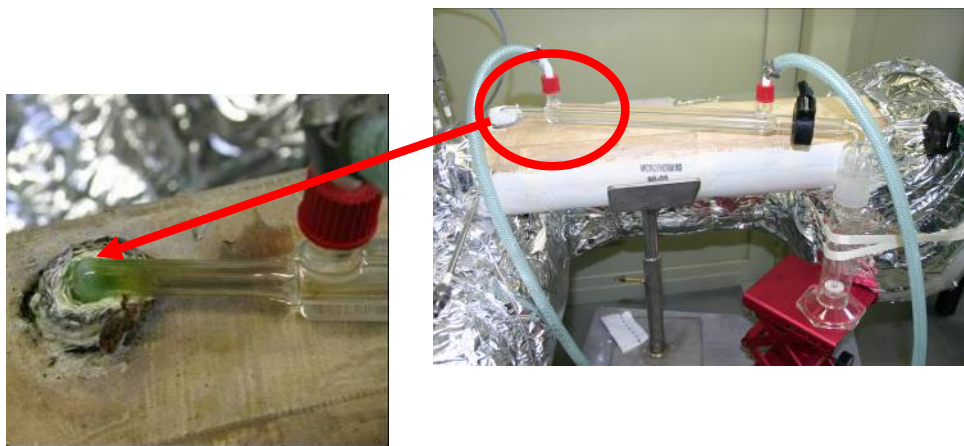


Abb. 75: Aufbau der Probenahmestelle für die Chromverdampfungsmessungen

Man geht davon aus, dass die Chromkonzentrationen im Hauptstrom und im Probenstrom gleich sind und dass sich die gesamte in den Sammler angesaugte Chrommenge an den Innenwänden des Sammlers und der anschließenden Gaswaschflasche niederschlägt.

Die Probenahme dauert bei zyklischen Versuchen 75 Zyklen und bei stationären Versuchen ca. 50 Stunden. Bei einem 1.000-Stunden-Versuch werden 6 bis 7 Probenahmen durchgeführt. In den Vorversuchen wurde festgestellt, dass eine lange Probenahme (ca. 200 Stunden) zur Bildung eines stabilen Chrombelages führt, der sich in der anschließenden Säurespülung nicht auflöst.

Es wurden zunächst zwei stationäre Versuche mit einer Laufzeit von jeweils 1.000 Stunden durchgeführt. Hierbei wurden ein unbeschichteter und ein beschichteter Wärmeübertrager getestet. Aus den Ergebnissen der chemischen Analysen der Proben wurde die mittlere Chrommenge im gesamten Kalt-Aus-Strom bestimmt. Die Fläche unter den Kurven für die aufgefangene Chrommenge wurde integriert und damit die über der Zeit ausgetragene Chrommenge (immer auf die gesamte durchströmende Luftmenge bezogen) bestimmt (Abb. 76). Man erkennt, dass die Beschichtung des Wärmeübertragers zu einer Reduktion des Chromastrages um einen Faktor von ca. 20 bewirkt.

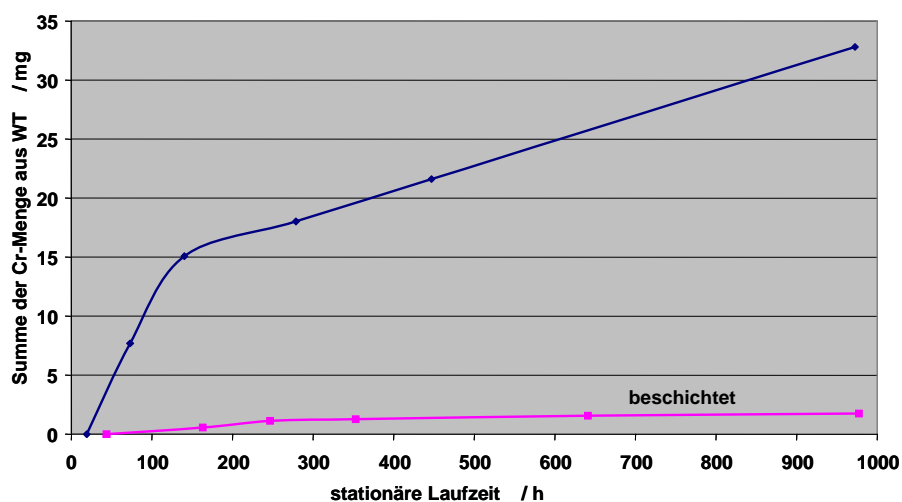


Abb. 76: Vergleich zweier Wärmeübertrager: aufsummierte Cr-Menge im Kalt-Aus-Strom

Im Anschluss wurden zyklische Versuche durchgeführt (siehe Beschreibung im nächsten Kapitel). Hierbei wurden wiederum ein unbeschichteter und ein beschichteter Wärmeübertrager getestet. Zu Anfang des Versuches wurde bei dem unbeschichteten Wärmeübertrager das Maximum, bei dem beschichteten Wärmeübertrager das Minimum der Chromverdampfung beobachtet. Zwischen der 350. und der 750. Betriebsstunde wurde in beiden Wärmeübertragern eine ähnliche Chromverdampfung gemessen. Ab der 750. Betriebsstunde steigt die Verdampfung im beschichteten Wärmeübertrager etwas stärker an als in unbeschichteten. Beim zyklischen Betrieb wirkt sich somit die Beschichtung der Wärmeübertrager nicht so deutlich aus wie im stationären Betrieb, was auf Beschädigungen der Beschichtung durch die Zyklisierung schließen lässt. Bezogen auf die aufsummierte Chrommenge ist die Chromverdampfung beim beschichteten Wärmeübertrager anfangs um den Faktor 25 kleiner. Dieser Faktor nimmt im Laufe des Versuches auf den Wert 1,7 ab.

Thermomechanische Untersuchungen

Für den Einsatz als APU in Fahrzeugen muss das System eine sehr gute Dynamik aufweisen. Um die entsprechende Eignung der Wärmeübertrager zu untersuchen, wurden Temperaturzyklustests unter folgenden Randbedingungen durchgeführt:

- Es werden jeweils zwei Abgaswärmeübertrager (AGW) parallel getestet.
- Es werden 200 Temperaturzyklen mit ca. 4 min Heiz- und ca. 60 min Kühlzyklus durchgeführt
- Die Heizgastemperatur beträgt mindestens 900 °C
- Das kalte Gas wird in 4 Minuten auf 700 °C aufgeheizt

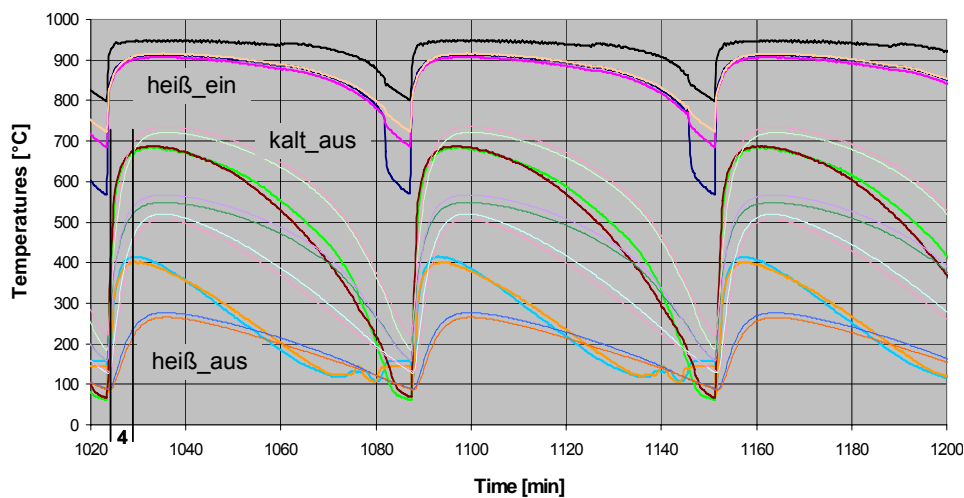


Abb. 77: Temperaturverläufe beim schnellen thermischen Zyklieren

Es wurden insgesamt 21 Wärmeübertragerpaare getestet. Der Test eines Wärmeübertragerpaares beinhaltet den zyklischen Teil (4 Durchläufe mit jeweils 50 Zyklen) und einen stationären Teil. Die Verläufe der Temperaturen während der Zyklisierung sind exemplarisch in Abb. 77 dargestellt.

Charakterisierung der Funktionalität

Im EU-Projekt LargeSOFC (Entwicklung von Anlagen von 50 kW und größer) werden in einem Arbeitspaket Anlagenkomponenten entwickelt bzw. getestet und charakterisiert. Eine Aufgabe ist der Test von Wärmeübertragern bis 900 °C bei einem Luftdurchsatz bis 200 m_N³/h. Da solche Einrichtungen bei keinem Partner verfügbar waren, musste ein Teststand entwickelt und aufgebaut werden. In Anlehnung an die elektrischen Öfen der bereits vorhandenen Wärmeübertragerteststände sollte auch der neue Luftherhitzer aus einer elektrisch beheizten Rohrwendel bestehen. Allerdings musste die Heizleistung von 15 kW_{el} auf 43 kW_{el} gesteigert werden. Eine Darstellung der Einzelteile sowie der fertig aufgebaute Teststand sind in Abb. 78 zu sehen. Teststandsteuerung und Datenerfassung wurden mit der Software LabView realisiert. Für den gesamten Teststand ist im Rahmen der CE-Zertifizierung eine FMEA durchgeführt worden. An dem vom Projektpartner Wärtsilä gelieferten

Wärmetauscher wurde vor dem Einbau ein Lecktest durchgeführt. Da kein Leck festgestellt wurde, konnte mit den Tests begonnen werden.

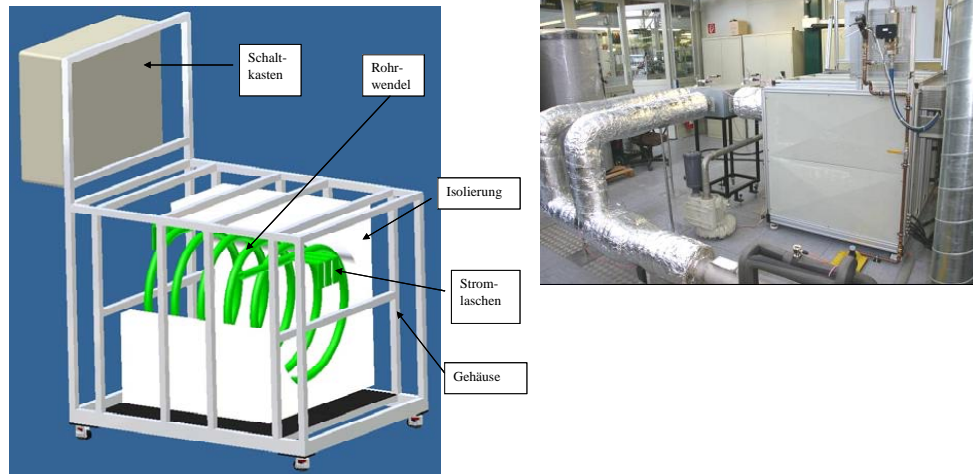


Abb. 78: Wärmeübertragerteststand 900°C/200 m³/h – Schema und fertiger Aufbau

Erdgas-Reformer

Für den integrierten Modul der 20 kW Anlage wurden spezielle planare Reformer entwickelt und gefertigt. Trotz Problemen mit der Dichtigkeit (siehe IEF-3 Report 2007) konnten die Systemversuche mit 2 Reformern gestartet werden. Parallel wurde zum einen die Analyse und Optimierung des Designs fortgeführt und zum anderen die Fertigungstechnik weiter verbessert. Mit mehreren Vorversuchen wurde der Ersatz des Lotauftrags durch Siebdruck durch eine Lotfolie qualifiziert. Mit dieser Technik konnten vier neugefertigte Reformer für das 20 kW-System erfolgreich gelötet werden. Diese Reformer besitzen zusätzlich ein geändertes Platten-Design.

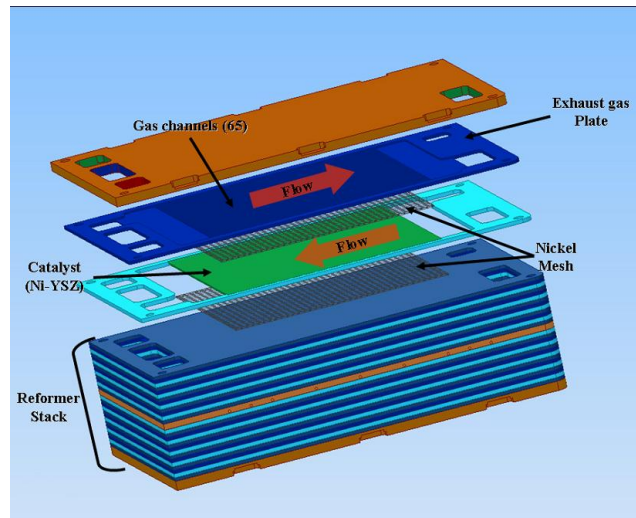


Abb. 79: Aufbau Plattenreformer

Der Aufbau des Plattenreformers, wie in Abb. 79 dargestellt, wurde zur weiteren Optimierung mit CFD (Fluent) analysiert. Eine Analyse der Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten ergab eine gute Gleichverteilung mit Abweichungen $< 10\%$ (Abb. 80).

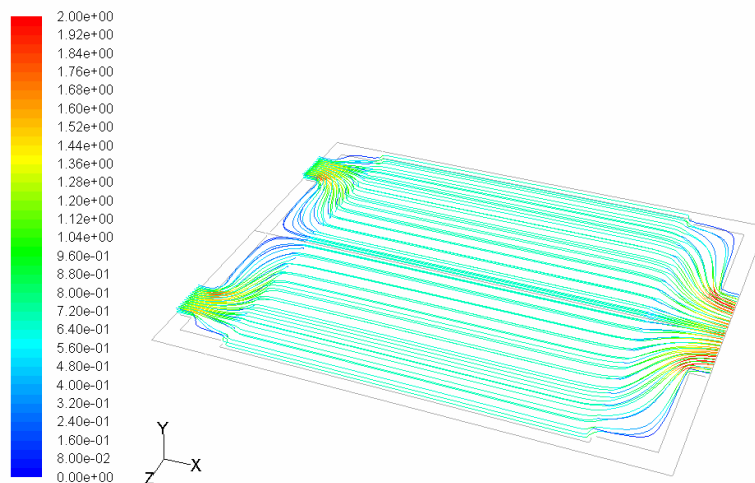


Abb. 80: Plattenreformer: Berechnung der Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit [m/s]

Im nächsten Schritt wurden die mit Messungen ermittelten Umsatzraten und die damit einhergehende Änderung der Gaszusammensetzung analysiert. Dieses Verhalten sollte mit CFD-Berechnungen nachgebildet werden, um eine zuverlässige Basis für weitere Designoptimierungen zu erhalten. Da die Reformierung im Vorreformer bei relativ niedrigen

Temperaturen (400 bis 600 °C) stattfindet, liefert die Reformierungskinetik, die für SOFC Stacks verwendet wird, keine ausreichende Genauigkeit. Erste Modifikationen ergaben eine gute Übereinstimmung der Austrittszusammensetzung, aber noch kleine Abweichungen im Temperaturverlauf (Abb. 81). Als nächstes wird versucht, eine Kinetik für niedrigere Temperaturen, die vor einigen Jahren am IEF-3 im Rahmen einer Dissertation bestimmt wurde, zu implementieren.

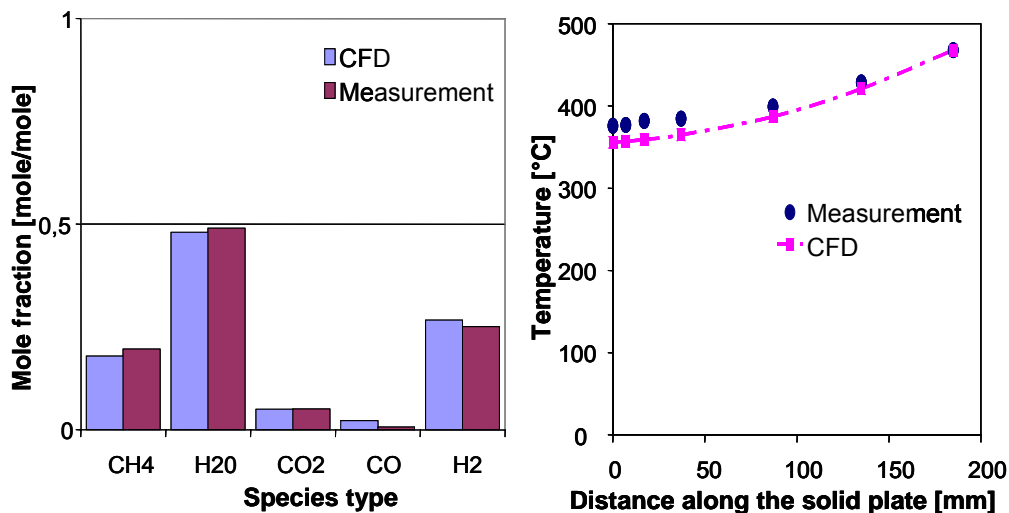


Abb. 81: Reformer-Gaszusammensetzung am Austritt und Temperaturverlauf von Eintritt zu Austritt

20 kW SOFC-System

Die ersten Versuche im Dummy-Betrieb mussten abgebrochen werden, da die zum Aufheizen eingesetzten Heizplatten nach kurzer Zeit ausgefallen waren (siehe IEF-3 Report 2007). Es wurde ein neues Heizplattendesign entwickelt, bei dem die Heizdrähte durch Heizpatronen ersetzt wurden. Ein Vorversuch mit dem neuen Heizplattendesign mit einer Heizplattentemperatur von 800 °C über eine Laufzeit von 1.000 und anschließend bei 850 °C von 850 Betriebsstunden verlief ohne Störung. Zwar sank der Isolationswiderstand mit fortschreitender Versuchslaufzeit auf 25 kOhm ab, was aber für den Einsatz in der Anlage keinen Hinderungsgrund darstellt.

Die defekten Heizplatten im 20 kW-System wurden daraufhin durch die neuen ersetzt und die Dummy-Versuche fortgeführt. In Versuch-01 wurden insgesamt 4 Heizplatten verwendet (2 Stk. Dummy, 2 Stk. Nachbrenner) und mit einer Heizrampe von 4 K/min aufgeheizt. Im Versuch-02 wurden die gleichen Heizplatten mit einer Heizrampe von 2 K/min aufgeheizt. Beim Erreichen einer Stack-Dummy-Temperatur von jeweils 700 °C wurde die Heizung abgeschaltet. Bei einer Heizrate von 4 K/min wird eine Stack-Dummy-Temperatur von 700 °C nach ca. 4,5 Stunden erreicht. Die gleiche Temperatur wird bei einer Heizrampe von 2 K/min nach ca. 6,5 Stunden erreicht. Der Versuch zeigt, dass es möglich ist, das integrierte Modul

mit den verwendeten Heizplatten auf Betriebstemperatur zu bringen. Es wurden weitere Versuche mit unterschiedlichen Heizrampen und/oder veränderten Gasströmen durchgeführt. Im Anschluss an die Aufheizversuche wurden Verdampfungsversuche im stationären Dummy-Betrieb durchgeführt. Nach diesen ersten Dummy-Versuchen wurden die Module zerlegt und die Reformer durch die oben beschriebenen neugefertigten dichteren Komponenten ersetzt. Alle anderen Komponenten wurden auf Dichtheit und Ebenheit untersucht. Es ergaben sich keine Veränderungen gegenüber dem Ausgangszustand.

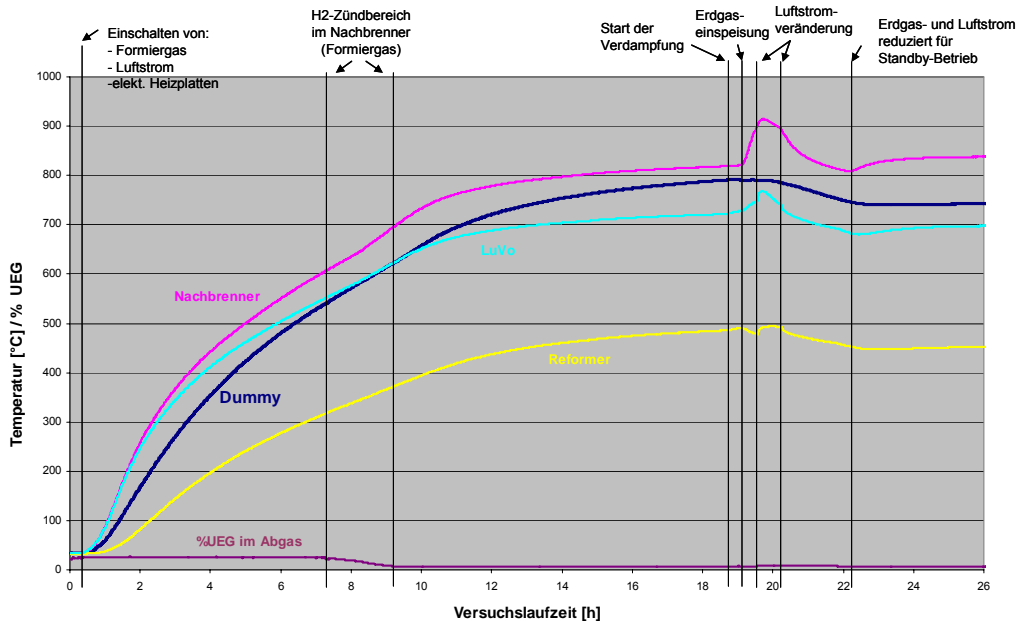


Abb. 82: Dummy-Betrieb – Aufheizverhalten

Nach dem erneuten Aufbau wurden weitere Aufheizversuche und Versuche mit Erdgaseinspeisung zum Test des Zündverhaltens des Nachbrenners durchgeführt. Wie in Abb. 82 zu sehen, steigen die Temperaturen von Nachbrenner, Luftvorwärmer und Dummy bei 2 mal 4 kW Heizleistung nur mit geringem Versatz an, während sich der Vorreformer, der am weitesten von den Heizplatten entfernt ist, deutlich langsamer aufheizt. Letzteres ist gewünscht, da hier die Betriebstemperatur am niedrigsten liegt. Bei 600 °C beginnt der Wasserstoff im Nachbrenner zu zünden, da die Wasserstoffkonzentration im Abgas sinkt (Kurve %UEG (Untere Explosionsgrenze) im Abgas). Bei 700 °C ist kein Wasserstoff mehr im Abgas zu messen. Bei einer Nachbrennertemperatur von 800 °C wurde mit Wassereinspeisung begonnen, um Dampf für die Reformierung zu erzeugen. Kurze Zeit später wurde Erdgas eingespeist, woraufhin die Temperatur des Nachbrenners schnell ansteigt. Eine Erhöhung der Luftmenge wirkt dem entgegen. Bei einer reduzierten Erdgasmenge kann dann das System im Leerlauf auf Betriebstemperatur gehalten werden. Diese Versuche werden fortgeführt mit dem Ziel ein möglichst schnelles Aufheizen mit frühzeitiger Erdgaseinspeisung zu realisieren.

3.3.2.3 Modellierung und Simulation

Das Ziel des EU Projektes "GenFC" bestand darin, einen wesentlichen Beitrag zur beschleunigten Entwicklung der Brennstoffzellen-Technologie zu leisten. Diese Aufgabe wurde von zwei Seiten gleichzeitig bearbeitet.

Zum einen wurden innerhalb des Projektes mehrere Brennstoffzellenmodelle entwickelt, welche Antworten auf aktuelle Fragestellungen der heute verwendeten Technologie liefern werden. Die Spannweite der Themen reichte von der Simulation des Stofftransportes (unter Berücksichtigung unterschiedlicher flüssiger und gasförmiger Komponenten) auf der Kanal-Ebene der Brennstoffzellen bis zur Beschreibung ganzer Gebäudekomplexe mit integrierter Elektrizitäts-Wärme-Kopplung.

Zum anderen wurde ein strukturiertes Software-Framework für Brennstoffzellensimulation erstellt. Dieses Framework soll die Modellierungsaktivitäten generisch auf der gesamten Breite der Brennstoffzellensimulation unterstützen. Weiterhin sollen sowohl Simulations- als auch Mess-Daten in diesem System gespeichert, verarbeitet und verglichen werden können. Das GenFC Framework besteht im Wesentlichen aus 2 Komponenten (Abb. 83), dem Datenbank-Server und dem Front End. Der Schwerpunkt der Arbeiten des IEF-3 im Rahmen des Projektes "GenFC" lag auf der Entwicklung des Front Ends.

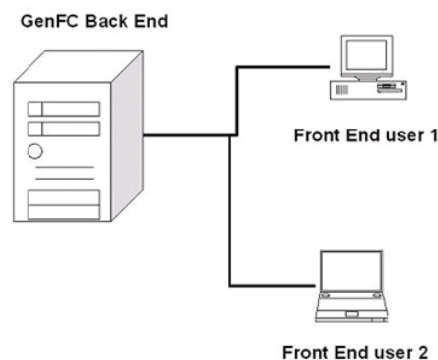


Abb. 83: Front End / Back End Konfiguration der GenFC Software

Die Funktion des Front Ends ist es,

- dem Benutzer eine grafische Oberfläche für Datenmanagement zur Verfügung zu stellen und
- eine einfache Testumgebung für stand-alone-Modelle zur Verfügung zu stellen, welche für Programmierer sehr einfach erweiterbar ist.

Die Funktion des Back End ist es,

- die vom Front End angeforderten Daten zur Verfügung zu stellen,
- alle Simulations- und Messdaten kohärent und organisiert in der Datenbank zu speichern,
- für mehrere Benutzer gleichzeitig einen sicheren Zugang zu der Datenbank zu gewährleisten.

In Abb. 84 ist ein Bildschirmfoto der in diesem Institut entwickelten grafischen Oberfläche dargestellt. Hinter den relativ einfachen Bedienelementen verbergen sich weitaus kompliziertere Konzepte, wie z. B. generische Schnittstellen und das Datenmodell mit eigenem Objektmanager.

Mit dem Ende des Projektes "GenFC" wurde mit der Basisversion der Software ein Grundstein gelegt - durch den generischen Aufbau kann und soll diese Basisversion auf aktuelle Fragestellungen angepasst werden. Dies wird hauptsächlich durch eine Serie von Bachelor und Diplomarbeiten geschehen, wobei die erste anknüpfende Diplomarbeit bereits im Oktober 2008 begonnen wurde.

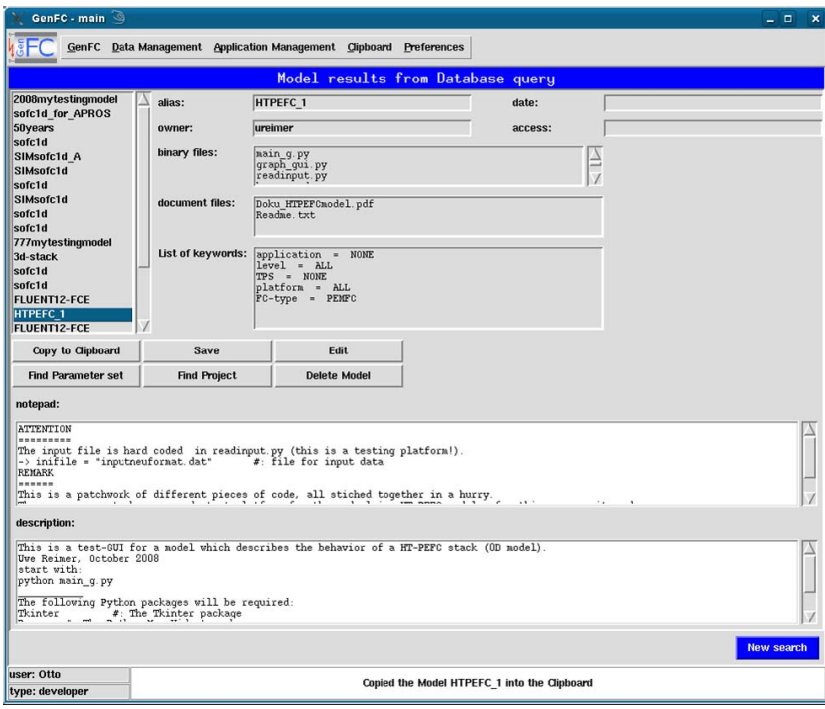


Abb. 84: Grafische Benutzeroberfläche für die Datenbankabfrage von Modellen

3.3.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Dr. L.G.J. de Haart	6699 l.g.j.de.haart@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung SOFC Elektrochemie und Simulation
Fr. S. Berns	6697 s.berns@fz-juelich.de	Software Entwicklung, Modellierung

Prof. L. Blum	6709 l.blum@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Verfahrenstechnik Brennstoffzellen (VBZ)
Dr. K. Cerny	5170 k.cerny@fz-juelich.de	Software Entwicklung, Modellierung
P.H. David	4652 p.h.david@fz-juelich.de	Elektrotechnik, Messdatenerfassung und Anlagensteuerung
R. Deja	5291 r.deja@fz-juelich.de	Anlagensimulation, Entwicklung und Test von SOFC-Anlagenkomponenten
D. Froning	6676 d.froning@fz-juelich.de	Informatik, Software Engineering, Modellierung
Dr. V.A.C. Haanappel	4656 v.haanappel@fz-juelich.de	Chemische Technologie, (Hochtemperatur-)Korrosion
Fr. A. Kind	3850 a.kind@fz-juelich.de	Software Entwicklung, Modellierung
Fr. J. Kuhl	6697 j.kuhl@fz-juelich.de	Software Entwicklung, Modellierung
Dr. M. Peksen	8732 m.peksen@fz-juelich.de	Test und Simulation von Anlagenkomponenten
Ro. Peters	4664 ro.peters@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe Systemtechnik SOFC, Komponentenentwicklung, Anlagenauslegung, Anlagenbau und – Test
Dr. M. Spiller	1573 m.spiller@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe SOFC Simulation Physik, Software-Entwicklung, CFD-Modellierung
Dr. I.C. Vinke	6688 i.c.vinke@fz-juelich.de	Elektrochemie, 'solid state ionics', Hochtemperatur-Elektrochemie

3.3.4 Wichtige Veröffentlichungen

Wichtige Veröffentlichungen

Blum, L., Buchkremer, H.P., Gross, S., Gubner, A., Haart, L.G.J. de, Nabielek, H., Quadackers, W.J., Reisgen, U., Smith, M.J., Steinberger-Wilckens, R., Steinbrech, R.W., Tietz, F., Vinke, I.C.

Solid Oxide Fuel Cell Development at Forschungszentrum Jülich

Fuel Cells 7 (2007) 204 – 210.

SOFC Development work at Forschungszentrum Jülich is extensive, ranging from fundamental materials' design through to near-commercial prototype CHP systems.

Considerable advances have been demonstrated in the past years concerning the improvement of device performance by identifying performance degradation mechanisms and reducing or eliminating those problems, and in designing, developing and manufacturing core SOFC components. At the time of writing, a first, fully-integrated SOFC combined heat and power generation prototype system is awaiting completion. Forschungszentrum Jülich is involved in significant national and international programs and coordinates major international projects.

Blum, L., Buchkremer, H.P., Steinbrech, R.W., Haart, L.G.J. de, Reisinger, U., Steinberger-Wilckens, R.

Current Trends of SOFC Development at Forschungszentrum Juelich

8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 30.06 – 04.07.2008, Lucerne, Switzerland: CD ROM B306.

Throughout the past 12 years, the SOFC group at Forschungszentrum Jülich (Jülich) has assembled and tested more than 300 SOFC stacks, rated between 100 W and 15 kW. Stacks are being tested systematically for the influence of materials and operating conditions on stack performance and durability. In parallel in-depth analysis is being performed on degradation phenomena in order to obtain the information necessary to avoid the gradual loss of power. A large number of stacks of 100 W_{el} to 5 kW_{el} rating have been delivered to partners within the Real-SOFC project and other developers worldwide. They prove that SOFC stacks can successfully be assembled, tested and delivered. Light-weight stacks for the application of SOFC as Auxiliary Power Units are being developed in the so-called cassette design and have been tested under severe conditions such as heating rates up to 25 K/min.

Laboratory systems with 1 and 20 kW electric power output are in preparation using the integrated stack concept that combines all elevated temperature balance of plant components and the stack itself into one single module. The assembly of the 20 kW system has been completed and dummy testing has commenced.

The development of high performance cathode materials has resulted in high current densities up to 2.7 A/cm² at 0.7 V and 800 °C. One of the main objectives of research is the optimisation of stack components to be able to maintain this high power density when integrating the cells into stacks.

Use of the Jülich-developed ferritic steel CroFer22APU has resulted in reduced degradation rates around 1% per 1,000 hours over stack lifetimes of more than 6,000 hours at increased current densities of 500 mA/cm² at a reduced operating temperature of 700 °C. However, for stationary applications, less than 0.25% / 1,000 hours have to be achieved. Therefore further improvements of the interfaces within the stacks are necessary.

Froning, D., Berns, S., Krötz, D., Reimer, U.

GenFC in the Role of Experimental Validation

8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 30.06 – 04.07.2008, Lucerne, Switzerland: CD ROM A204.

Modelling plays a very important role in the development of fuel cells and fuel cell systems. Until today many companies and research organizations successfully developed their own simulation models. The development of fuel cells and fuel cell systems can not only be improved by simulation models but also by flow of information – from developer to developer of models, or from developer to application engineers and experimenters. This issue can be supported by the Generic Fuel Cell Modelling Environment (GenFC).

GenFC offers a database to store all data in a defined way. Linking together models, parameter data and simulation results is supported by the structure of the database. It is vendor independent and neither restricted to a special type of fuel cell nor to

simulation models applied to certain modelling frameworks. Furthermore it supports different levels of fuel cell modelling. This can be CFD simulations for detailed three dimensional structural information but also more abstract behaviour models which can simulate the behaviour of fuel cells, fuel cell stacks or even fuel cell systems in less computing time – even hardware in the loop (HiL) experiments can be candidates for the GenFC framework.

The project GenFC is an EC funded project in the sixth framework programme. Its motto is “To bring together the people and the information”. To support the information exchange between modellers, engineers and experimenters, a data model was developed to support the linking of the information between all these people by essential keywords and structural information. The GenFC software was designed as a client server architecture. The server is a database management system supporting the data model mentioned above. A framework is acting as a client which allows the organizing of simulation models, their input data and simulation results in a comfortable way. Furthermore, experimental data can also be included in the information structure to enhance the integrity of the stored knowledge.

This contribution gives an introduction to the data model and the basic concepts of the GenFC framework. The measured data on a 60 cell SOFC stack of the Forschungszentrum Jülich is taken as an example to show how the GenFC software can help in the validation of SOFC simulation models and its documentation. For this purpose, two different SOFC simulation models – a CFD based structural model and an ODE based behaviour model – are taken to show the connection between the two simulation models, the experimental data, and its documentation in the network of stored information in the GenFC database.

Froning, D., Blum, L., Gubner, A., Haart, L.G.J. de, Spiller, M., Stolten, D.

Experiences with a CFD Based Two Stage SOFC Stack Modeling Concept and its Application

ECS Transactions – Solid Oxide Fuel Cells 7 (2007) 1831 – 1840.

The parallel development of kW-range SOFC stacks and their systems at Forschungszentrum Jülich requires distinguished modelling capabilities by validated SOFC models targeting the three dimensional stack structure itself as well as the entire system. For the full three-dimensional (3D) geometric resolution of a stack, Computational Fluid Dynamics (CFD) models are used whereas a one dimensional (1D) behaviour model based on ordinary differential equations (ODE) covers the system modelling requirements.

The CFD model is using advanced data structures to reduce the computing time significantly. However, computing times in the range of seconds or below required by system modelling are featured only by the 1D model.

Both SOFC models are based on the same physical equations for the electrochemical conversion and the internal methane reforming.

The application of these models is shown in practice, focusing on choosing the right model for an application, and how both models were validated against each other and against experiments.

Haart, L.G.J. de, Mougin, J., Posdziech, O., Kiviaho, J., Menzler, N.H.

Stack Degradation in Dependence of Operation Parameters; the Real-SOFC Sensitivity Analysis

8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 30.06 – 04.07.2008, Lucerne, Switzerland: CD ROM B1002.

The EU Integrated Project Real-SOFC aims at improving the understanding of degradation in SOFC stacks and extending the durability of planar SOFC stacks to degradation rates suitable for stationary application. As part of the Real-SOFC project

three series of SOFC stacks each with 2 or 4 planar anode-supported cells were operated for durations of up to 3000 h (and longer) under varying fuel and electrical load conditions. The durability tests of these short stacks were conducted galvanostatically at 800 and 700 °C in dependence of current-density (0.3, 0.5 or 0.7 A/cm²), of fuel composition (hydrogen: H₂ + 3... 10 % H₂O or methane: CH₄/H₂O (S/C=2) and fuel utilization (8, 40, 60 or 75 %). A pronounced difference in degradation behaviour was observed between the stacks operated at different current densities. The degradation behaviour was, however, not influenced by the choice of fuel (hydrogen or methane) and was hardly influenced by the fuel utilization. Lowest degradation rates of about 20 mΩ·cm²/kh were determined for the tests of a short stack with cells with LSM cathodes operated at 800 °C and a current-density of 0.3 A/cm² and of a short stack with cells with LSCF cathodes operated at 700 °C and a current density of 0.5 A/cm². Post-test characterization of the cathode with respect to chromium poisoning was performed on cells from several stacks. No clear relationship between the degradation rate of the stack and amount of Cr incorporated in the cathode could be established. The major difference was a change in microstructure of the cathode in the region near the electrolyte interface; in the stacks operated at lower current densities the structurally changed zone was clearly thinner than in those stacks operated at higher currents.

Haanappel, V.A.C., Batfalsky, P., Gross, S.M., Haart, L.G.J. de, Malzbender, J., Menzler, N.H., Shemet, V., Steinbrech, R.W., Vinke, I.C.

A Comparative Study Between Resistance Measurements in Model Experiments and Solid Oxide Fuel Cell Stack Performance Tests

Journal of Fuel Cell Science and Technology 4 (2007) 11 – 18.

Several combinations of glass-ceramic and steel compositions with excellent chemical and physical properties have been tested in the past in SOFC stacks, but there have also been some combinations exhibiting pronounced chemical interactions causing severe stack degradation. Parallel to the examination of these degradation and short-circuiting phenomena in stack tests, recently less complex model experiments have been developed to study the interaction of glass-ceramic sealants and interconnect steels. The sealants and steels were tested in the model experiments at operation temperature using a dual air / hydrogen atmosphere similar to stack conditions.

The present work compares electrochemical performance under constant current load of SOFC stack tests with the resistance changes in model experiments. In addition, microstructural results of post-operation inspection of various sealant – steel combinations are presented.

The model experiments have shown that under the chosen experimental conditions distinct changes of the specific resistance of the specimens correlate well with the changes of the electrochemical performance of SOFC stacks, indicating that this method can be considered as an excellent comparative method to provide useful information on the physical and chemical interactions between glass-ceramic sealants and ferritic steels.

Haanappel, V.A.C., Smith, M.J.

Quality Assurance and Solid Oxide Fuel Cell Testing at Forschungszentrum Juelich

Journal of Fuel Cell Science and Technology 4 (2007) 11 – 18.

Standardisation of fuel cell testing to allow comparisons presents one of the major challenges to the fuel cell community. This becomes more critical when there is a need to take commercial decisions on the direction of the technology. One part of the development towards such standardisation is the formalisation of what measurements

are made and how they are made, including the control of external and environmental parameters.

This presentation details some of the elements of the standardised measuring system in place at Forschungszentrum Jülich and explains some of the rationale behind this system. The established measurement system adopts many of the principles employed by generic international quality assurance standards and commercial organisations. An analysis of the testing process identifies critical control points, e.g. those parameters that must be controlled to ensure internally consistent test results and repeatability. The Forschungszentrum Jülich solid oxide fuel cell (SOFC) testing process is illustrated by means of a flow chart. This chart details critical control points and shows how the parameter measurements are documented in a systematic fashion. Specific examples are given of SOFC test data to illustrate how Forschungszentrum Jülich determined some of the critical control parameter values used in our testing, those included are: the effects of Ni-cermet reduction temperature; the effect of the chosen time intervals between individual I-V measurement points; and finally the effect of the hydrogen flow rate. Standardisation within the SOFC community can prove a contentious issue, but whatever standard test parameters are finally chosen by the community, to allow comparison of SOFC options organisations will have a need to introduce a well-designed, controlled and formalised measurement system. We have found that adopting a generic QA systems approach has been successful internally and recommend this option to other organisations.

Haanappel, V.A.C., Smith, M.J.

A Review of Standardising SOFC Measurement and Quality Assurance at FZJ

Journal of Power Sources 171 (2007) 169 – 178.

The need for standardisation / quality assurance (QA) is argued for citing extant problems with consistency, repeatability and reliability of data. A review of the cell testing procedure / QA system used at Forschungszentrum Jülich is given including an outline of how the Forschungszentrum Jülich system was developed. This is put in the context of more extensive QA systems following the outlines of the ISO 9000 series standards. Examples are used to illustrate how and why a number of standard cell test parameters was adopted. It was found that pre-normative research used to define testing parameters led to an improvement in cell performance generally. Therefore, it is recommended that other solid oxide fuel cells (SOFC) labs develop standardisation in testing and QA systems to maintain and improve their measurement processes.

Haanappel, V.A.C., Röwekamp, B., Tropartz, C., Wesemeyer, H., Haart, L.G.J. de

Long-Term Endurance Tests of Single Cells under Various SOFC Operating Conditions

8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 30.06 – 04.07.2008, Lucerne, Switzerland: CD ROM B0906.

From the mid-1990s onwards the Forschungszentrum Jülich has accelerated development work on, and the testing of, solid oxide fuel cells (SOFCs) based on an anode supported cell (ASC) concept. The main targets in this research and development (R&D) work, aside from improving the specific power output, is to increase the durability of cells under a variety of typical SOFC applications operational conditions.

In this paper an overview is given of results from long-term endurance testing of a range of these ASC cells. Utilising the same anode substrate, the cathode compositions are: $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) and $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM). Results are discussed in respect of the influence of cathode composition, current density,

operating temperature and fuel utilisation and how these effect performance degradation rates.

In the case where degradation rates are described as voltage loss per kilo-hour (mV/kh) at constant current loading; the lowest performance degradation rates were observed with LSCF cathode cells ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ (CGO) physical vapour deposited: 3 – 5 μm thickness) tested at 750 °C under a current load of 0.5 A/cm². Increased current loading and lowered operational temperatures both resulted in higher performance degradation rates. No significant effect was observed as a result of varying the fuel utilisation rate (uF). It was found however that mV/kh is not the most useful measure of performance fade, and that changes in the area specific resistance (ASR) under pre-defined experimental conditions over time provide a better description for comparative purposes. The calculation of these ASR values however requires the periodic collection of current – voltage (IV) curve data during the long-term measurements, although by approximation it can be obtained from the absolute voltage drop over time by dividing by current density.

Haanappel, V.A.C., Mai, A., Uhlenbruck, S., Tietz, F.

Characterisation of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells with PSCF Cathode

Journal of Fuel Cell Science and Technology 6 (2009) 011007-1 – 011007-6.

A systematic study was initiated of anode-supported single cells with $\text{Pr}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (PSCF) cathode. These solid oxide fuel cells (SOFCs) were characterised by electrochemical and diffusion and permeation measurements. In particular, the influence of various sintering temperatures of the cathode and various types of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) interlayer was investigated in more detail.

Results from electrochemical measurements performed between 650 and 800 °C showed that the performance of anode-supported SOFCs with screen-printed porous CGO interlayer and a PSCF cathode was excellent. Even at 650 °C, the area-specific resistance was lower than 0.5 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. The microstructure of the cathode and the performance of this type of SOFC were not obviously affected by variations in the sintering temperature of the cathode. Higher electrochemical performance, in particular in the temperature range 650 – 750 °C, was achieved by applying a thin and dense CGO interlayer using reactive sputtering (RS-) – or electron beam physical vapour deposition (EB-PVD).

3.4 Schwerpunktthema Brenngaserzeugungssysteme

3.4.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Die Verfügbarkeit von Wasserstoff bildet die Grundlage für den Einsatz von Brennstoffzellen in mobilen und stationären Anwendungen. Zur Zeit existiert allerdings noch keine Infrastruktur für den zukünftigen Energieträger Wasserstoff. Deshalb besteht die Notwendigkeit Wasserstoff aus gut verfügbaren Energieträgern zu gewinnen. Für stationäre Anwendungen bieten sich Erdgas und Heizöl an, im mobilen Bereich sind Benzin, Kerosin und Diesel zu nennen. Die genannten Energieträger werden derzeit zumeist aus dem fossilen Primärenergieträger Rohöl hergestellt. Langfristig lässt sich ein Teil der heute benötigten flüssigen Energieträger aus Biomasse herstellen.

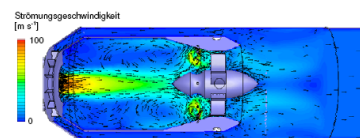
Im IEF-3 sind die Arbeiten auf dem Gebiet der Brenngaserzeugung auf die Reformierung von Mitteldestillaten wie Kerosin, Diesel, leichtem Heizöl und dieselähnlichen Biokraftstoffen fokussiert. Für Anwendungen zur Strom- bzw. Bordstromversorgung für portable bzw. mobile Anwendungen (APU: Auxiliary Power Unit) kann nur der Kraftstoff in einem Brennstoffzellen-APU-System eingesetzt werden, der auch zum Antrieb des Fahrzeugs verwendet wird. Für luftfahrttechnische Anwendungen sind Kerosin und Flugbenzin für Kleinflugzeuge die alleinigen Kraftstoffe, welche aber erhebliche Mengen an schwefelhaltigen Komponenten enthalten dürfen. Im Bereich der Kraftstoffaufbereitung wird deshalb die Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen und deren Verdampfung theoretisch und experimentell untersucht.

Für die Bordstromversorgung im Leistungsbereich 5 kW_{el.} liegt der Schwerpunkt der Aktivitäten auf der autothermen Reformierung von Kerosin, Diesel und dieselähnlichen Kraftstoffen. Wichtige Bestandteile der F&E-Arbeiten sind die prozesstechnische Analyse, die Komponentenentwicklung und der Systemaufbau. Die Reformerentwicklung wird sowohl für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC als auch für die Niedertemperatur-Brennstoffzellen PEFC bei 80 °C und die Hochtemperatur-PEFC (160 °C - 200 °C) durchgeführt.



Da das bei der Reformierung entstehende Brenngas enthält einen hohen Kohlenmonoxidgehalt bis zu 10 Vol.-%. In einem dem Reformer nachgeschalteten Reaktor wird Kohlenmonoxid mit Wasserdampf in zusätzlichen Wasserstoff und in Kohlendioxid umgewandelt. Das Produktgas mit einem Kohlenmonoxidgehalt von 1 Vol.-% kann man nach einer Abkühlung auf 180 °C direkt in eine HT-PEFC leiten.

Alle Arbeitsbereiche werden durch ein entsprechendes Modelling unterstützt. Wichtige Werkzeuge sind CFD-Simulationen auf dem Jülicher Supercomputer und Systemsimulationen mit dem Programm Simulink zur Optimierung des dynamischen Verhaltens bei Lastwechseln und für die Anfahrstrategie.



3.4.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.4.2.1 Entschwefelung

Am IEF-3 wird seit 2005 an der Entschwefelung flüssiger Kraftstoffe gearbeitet. Der Fokus liegt dabei auf der Entschwefelung von Kerosin und Heizöl EL mit maximalen Gehalten an schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen von 3.000 ppm und 2.000 ppm. Nach einer theoretischen Analyse und Auswahl der Verfahren, die für die dezentrale Entschwefelung in Brennstoffzellensystem grundsätzlich geeignet sind, wurden die einzelnen Verfahren zunächst im Labormaßstab untersucht. Mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse haben sich zwei Verfahrenswege als besonders erfolgreich herausgestellt. Die hydrierende Entschwefelung mit vorgesättigtem Wasserstoff in der flüssigen Phase ist der einzige Prozess, der kurzfristig das Potential zu technischen Umsetzung hat. Mittel- bis langfristig können aber auch Kombinationen aus Membranen und Adsorbentien eine wichtige Rolle bei der Entschwefelung spielen. Hierzu ist aber weiterer Forschungsbedarf nötig.

Abb. 85 zeigt in einer Schemaskizze wie die einzelnen Moleküle mit Wasserstoff reagieren. Ein Wasserstoffmolekül reagiert mit dem Schwefelatom im Thiophenring zu Schwefelwasserstoff, ein zweites Wasserstoffmolekül sättigt die vormaligen Bindungen des Schwefels mit den beiden Kohlenstoffatomen im Thiophenring ab. In der Graphik ist dies für 2,5,7-Trimethyl-benzothiophen und für ein einfaches Thiophen dargestellt. Auf der Produktseite entstehen Dibutadien und ein mehrfach alkyliertes Benzolmolekül. Die chemischen Reaktionsgleichungen hierzu lauten:

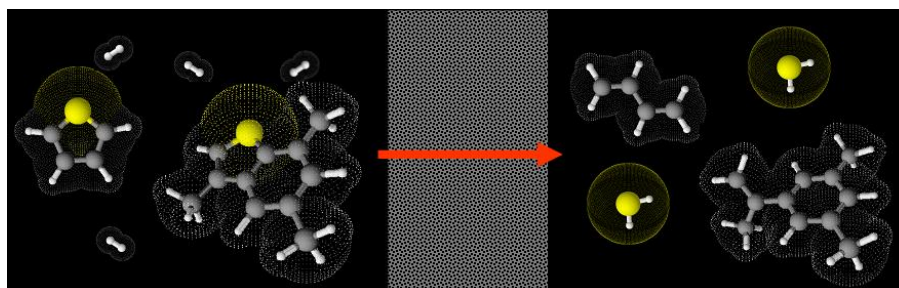
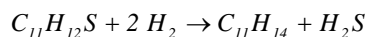
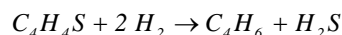


Abb. 85: Schematische Darstellung der hydrierenden Entschwefelung mit Wasserstoff über einem Katalysator (grau/ schwarz gepunkteter Bereich)

Diese Reaktionen laufen in der Gasphase oder in der Flüssigkeit mit vorgesättigtem Wasserstoff ab. In der Flüssigphase werden Absolutdrücke von 40 – 75 bar und Temperaturen von 330 – 390 °C benötigt. Für die Entschwefelung von in Europa handelsüblichem Kerosin mit ca. 550 ppmw S werden Wasserstoffpartialdrücke von 25,5 bar benötigt.

Daneben sollte die weitere Entwicklung von Adsorbentien und Membranen zur Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen beobachtet werden. Bei geeigneten Materialien ist zu prüfen,

ob damit die Entschwefelung bei geringeren Temperaturen und Drücken als bei der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger möglich ist.

Nach Spezifikation darf Kerosin bis zu 3.000 ppmw Schwefel enthalten. Der maximale Gehalt an schwefelhaltigen Komponenten, der als Zwischenprodukt in der Raffinerie erhältlich ist, beträgt ca. 1.675 ppmw S. Davon sind ca. 600 ppmw Di- und Trimethylbenzothiophene und jeweils 450 ppmw ein- und zweifach methylierte Benzothiophene als Hauptbestandteile zu identifizieren. In einem handelsüblichen JET-A1, dem Raffinerieprodukt aus Kerosin und Additiven, findet man deutlich reduzierte Konzentrationen an Thiophenen (150 ppmw) und an ein- bzw. zweifach methylierte Benzothiophenen (jeweils 100 ppmw). Trimethylbenzothiophene sind mit ca. 200 ppmw S ein Hauptbestandteil, während sie in der Kerosinprobe mit 1.675 ppmw nur 100 ppmw betragen.

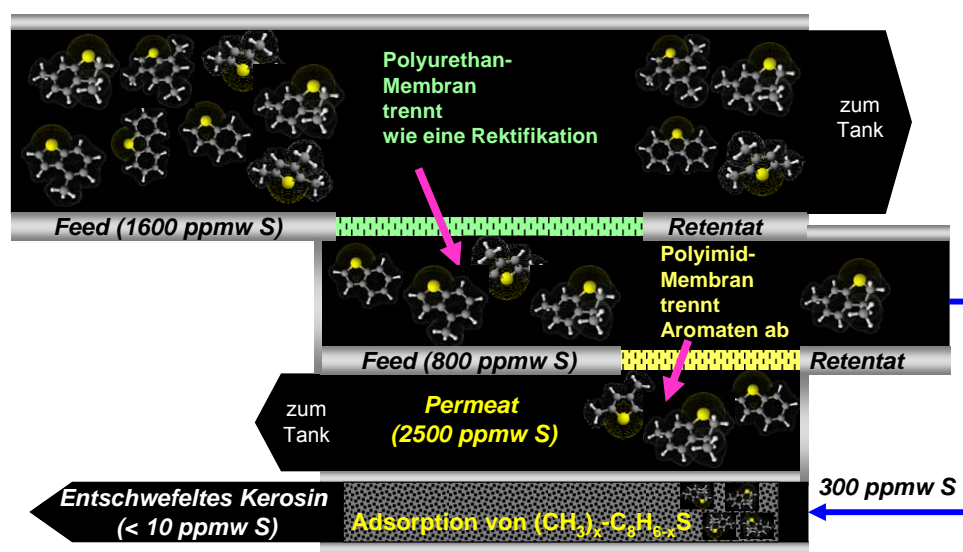


Abb. 86: Schematische Darstellung eines mehrstufigen Verfahrens zur Entschwefelung mit Membranen und mittels eines Adsorbens zur Feinentschwefelung (grau/ schwarz gepunkteter Bereich)

Abb. 86 zeigt wie man solche Kerosinsorten mit Membranen entschwefeln kann. In einem ersten Schritt werden mittels einer Polyurethan/ Polyacrylnitril-Kompositmembran die mehrfach alkylierten Benzothiophene und das Dibenzothiophen aus dem Produkt auf der Niederdruckseite zurückgehalten. Im danach folgenden Schritt wird über einer Polyimidmembran eine Pervaporation mit einem entschwefelten Permeat durchgeführt. Damit ist es möglich den Schwefelgehalt von 1.600 ppmw auf zunächst 600 – 700 ppmw und danach auf 200 – 350 ppmw zu reduzieren. Der Restschwefelgehalt – bestehend aus einfach methylierten Benzothiophenen und Thiophenen muss durch ein Adsorption abgetrennt werden. Eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Experimente und der erzielten Versuchsergebnisse erfolgt im Abschnitt 4.3.

3.4.2.2 Komponentenentwicklung

Im IEF-3 wurde in den vergangenen Jahren ein Reformer für Mitteldestillate entwickelt, der in Abb. 87 zu sehen ist. Dieser Reformer ist in der Lage, aus konventionellen Dieseldieselkraftstoffen eine Wasserstoffmenge zu produzieren, die für Brennstoffzellenleistungen zwischen 3 und 5 kW_e ausreicht. Bevorzugtes Verfahren ist dabei die sogenannte Autotherme Reformierung. Er verfügt über eine Kaltstartvorrichtung, eine interne Dampferzeugung und eine Vorrichtung zur Auskoppelung der bei der Reformierung anfallenden Prozesswärme.

Um die beschriebenen Anforderungen an die Strömungs- und Temperaturverhältnisse im Inneren der Mischkammer des Reformers besser verstehen und vorhersagen zu können, werden in Jülich Computational Fluid Dynamics-Modellierungen durchgeführt. Sie haben zum Ziel, in Abhängigkeit von gegebenen Reaktionsbedingungen wie z.B. den Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten der Medien Luft, Wasserdampf und Dieseldieselkraftstoff und dem Sprühbild der Düse möglichst genaue Angaben zu liefern, welche Temperaturen sich in der Mischkammer einstellen werden und in welchen lokalen Zonen der Kraftstoff verdampft wird. Das CFD basierte Vorgehen bei der Reaktorauslegung wurde auch auf die katalytische Verbrennung übertragen.



Abb. 87: Dieseldieselreformer



Abb. 88: Katalytbrenner vor der Endmontage

Im Brennstoffzellensystem fallen in verschiedenen Betriebszuständen unterschiedliche Abgasströme an. Allen gemeinsam ist ein Restgehalt an brennbaren Gasen, der nicht in die Umwelt abgegeben werden darf. Deren emissionsarme Verbrennung wird in einem katalytischen Brenner durchgeführt. Mit der anfallenden Reaktionswärme wird Wasserdampf für das System erzeugt. Im stationären Betrieb können beispielsweise nur 80 – 85 % des im Brenngaserzeugungssystems erzeugten Wasserstoff in der Brennstoffzelle umgesetzt werden. Die Restmengen an Wasserstoff und die brennbaren Bestandteile an Kohlenmonoxid und Methan müssen im Brenner bei Umsätzen größer als 99,5 % nahezu vollständig umgesetzt werden. Ein solches Brennstoffzellenabgas enthält ca. 9 % H₂, 1,5 % CO und 0,3 % CH₄. Im Normalbetrieb erzeugt der Katalytbrenner ca. 10 m³/h Abgas mit einem Rest-Sauerstoffgehalt von ca. 1,4 %. Die Auslegung des Katalytbrenners erfolgt über die Umsatzcharakteristik der Methanumsetzung. Es wird bei der Konstruktion von einer Raumgeschwindigkeit

von $20000 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{m}^3_{\text{Kat}}/\text{h}$ ausgegangen. Der Einbau von Turbulenzstrukturen sorgt für eine intensive Durchmischung der Gasströmung und für einen besseren Wärmeübergang, da die bei laminarer Strömung auftretenden Grenzschichten aufgebrochen werden. Die Turbulenzstrukturen werden auf die äußeren Zylinderoberflächen geheftet. Zwischen dem Hüllkörper bildet sich ein ringförmiger Spalt aus, durch den das Wasserdampf/ Wasser-Gemisch strömen soll. Abb. 88 zeigt die wesentlichen Bauteile des Brenners vor dem Katalysatoreinbau und der Endmontage.

Kernherausforderung der Brennerauslegung ist die Einhaltung einer oberen Betriebstemperatur der Brennerseite mit $450 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$ und die vollständige Verdampfung des Wassers auf der Verdampferseite. Dazu muss der Apparat wärmetechnisch entsprechend ausgelegt sein. Hierzu wurden entsprechende Modelle auf dem Jülicher Supercomputer berechnet.

Die Abb. 89 - Abb. 94 zeigen den Temperaturverlauf, das Strömungsbild, das Sprühbild (Tropfenverteilung) und die Verdampfungsintensität im Verdampfer des Katalytischen Brenners bei Reflect-Wandverhalten an der Wärmetauscherfläche. In diesem System verdampft nur etwa ein Zwanzigstel des eingesprühten Wassers, wobei jedoch ein Achtel des zum vollständigen Verdampfen und Überhitzen benötigten Wärmestroms übertragen wird. Der Wärmestrom über die Prallfläche beträgt sogar nur ein Zwanzigstel des Sollwertes. Dieses Ergebnis resultiert aus verschiedenen Faktoren. Die auf die Prallfläche auftreffenden Wassertropfen werden in den Sprühraum zurückgeworfen, so dass sich, wie Abb. 91 zeigt, Nebel bildet. Bei der Reflektion findet nur eine geringe Wärmeübertragung statt, so dass die Tropfen nicht auf der Prallfläche verdampfen. Im Nebel haben die Tropfen eine homogene Verweilzeitverteilung. Durch das Einspritzen des Wassers bildet sich in der Sprühkammer eine große wirbelförmige Strömung aus. Im Bereich der Abzweigstelle des Kanals entsteht dabei ein kleiner gegenläufiger Wirbel. Diese beiden Wirbelstrukturen sorgen dafür, dass der Hauptteil der Tropfen in der Sprühkammer bleibt und nicht in den Kanal gelangen kann. Die Tropfen strömen mit dem großen Wirbel, wobei ein Teil der Tropfen im Abzweighbereich in den gegenläufigen Wirbel gelangt. Von dort werden sie entweder zurückgetragen oder gelangen in den Kanal. Der größere Anteil der Tropfen verbleibt in der Sprühkammer. Die einheitliche Strömung sorgt für eine gleichmäßige Vermischung des Dampfes in der Sprühkammer. Der Wasserdampf hat hier eine nahezu homogene Temperatur von etwa $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Tropfen werden über den Wasserdampf aufgeheizt, wobei der Wärmestrom über die Prallfläche in die Sprühkammer nur ausreicht, um einzelne Tropfen zu verdampfen. Der Wärmeübergangskoeffizient an der Prallfläche ist sehr gering, da die Wärmeübertragung direkt von der Wand an den überhitzten Wasserdampf erfolgt. Es verdampfen vor allem Tropfen, die zuvor im Wirbel über die Heizfläche geströmt sind, wodurch sich das in Abb. 92 gezeigte bogenförmige Profil der Verdampfungsintensität in der Sprühkammer ergibt. Im zeitlichen Verlauf sammeln sich immer mehr Tropfen in der Sprühkammer an. Im Fußbereich der Düse bildet sich ein Totvolumen, in dem die Temperatur unter $100 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Hier kondensiert Wasserdampf aus, was die Problematik des sich ansammelnden Wassers noch verstärkt. Durch einen Verdampfer mit Leitblech und der Annahme einer Wall-Jet-Wandfunktion soll sich das Verhalten des Brenners verbessern, (Abb. 93 und Abb. 94).

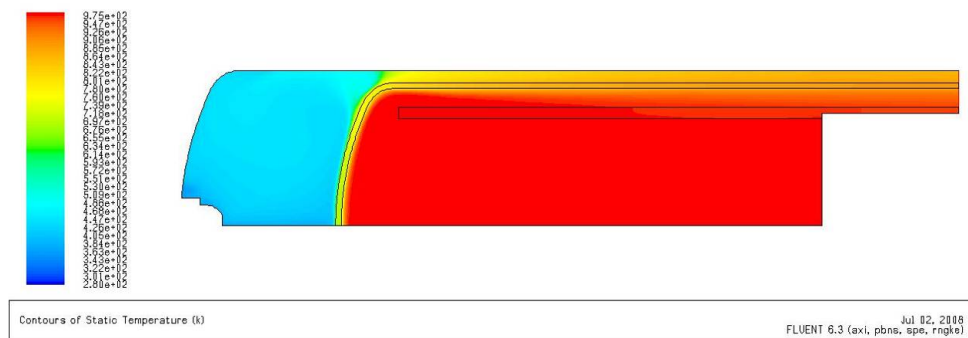


Abb. 89: Temperaturverlauf bei Reflect-Wandfunktion, [K]

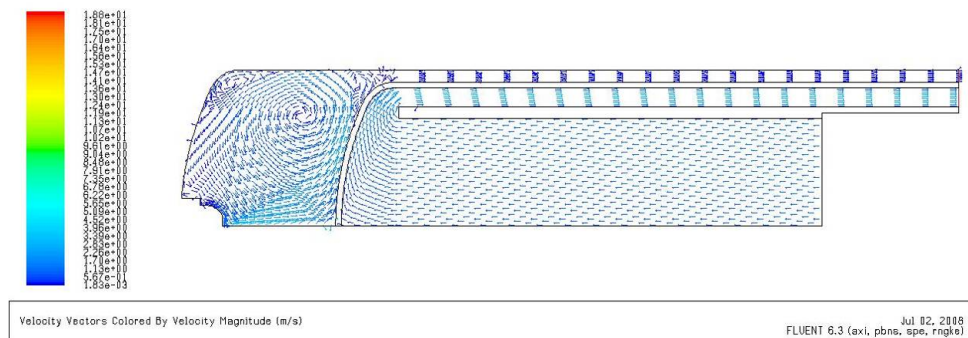


Abb. 90: Geschwindigkeitsvektoren bei Reflect-Wandfunktion, [m/s]

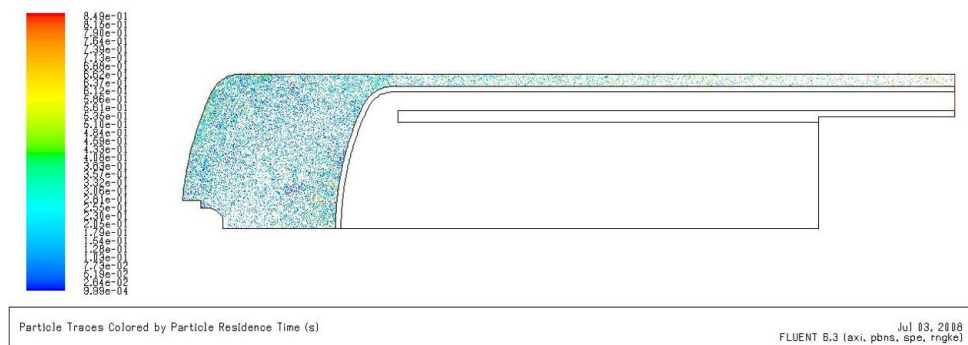


Abb. 91: Tropfenspuren bei Reflect-Wandfunktion , Verweilzeit [s]

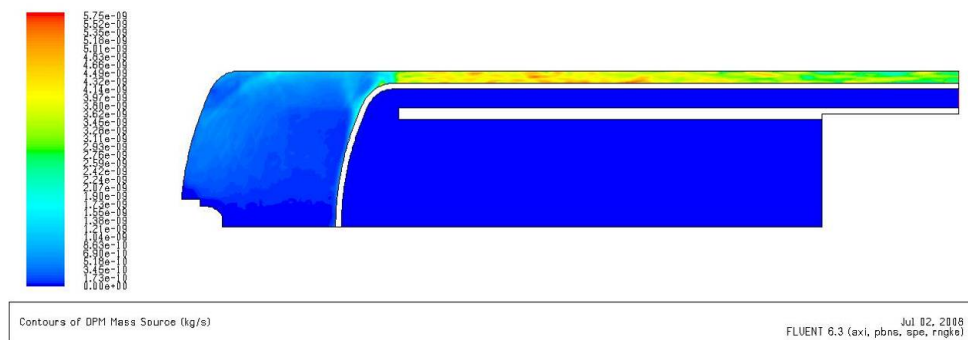


Abb. 92: Verlauf der Verdampfung bei Reflect-Wandfunktion, [kg/s]

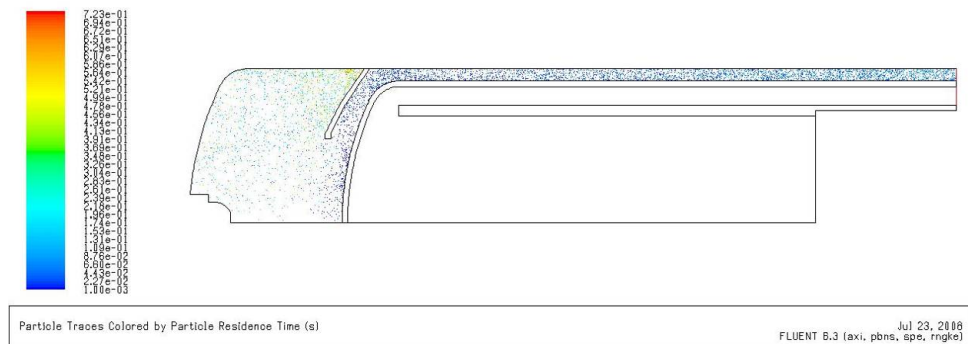


Abb. 93: Tropfenspuren mit Leitblech bei wall-jet-Wandfunktion , Verweilzeit [s]

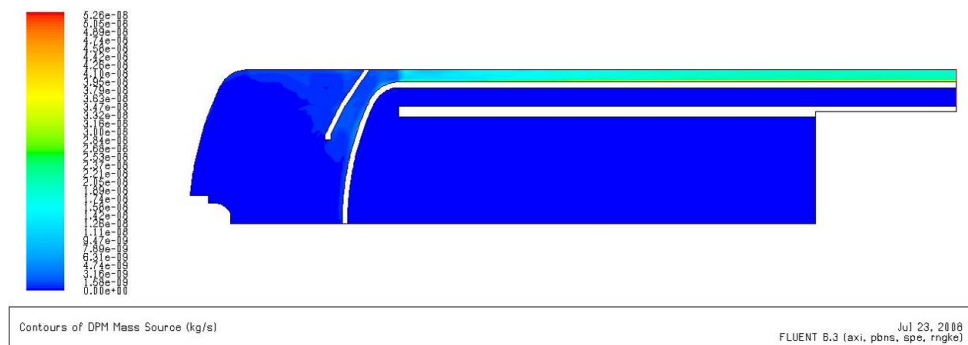


Abb. 94: Verlauf der Verdampfung mit Leitblech bei wall-jet-Wandfunktion, [kg/s]

3.4.2.3 Systementwicklung

Ein wichtiges Werkzeug für die Systementwicklung ist die Modellierung aller Basiskomponenten von Brennstoffzellensystemen mit Reformierung. Betrachtet werden die Brennstoffzellentypen SOFC, PEFC und HT-PEFC. Schwerpunkte sind die Modellierung aller Teilkomponenten, vor allem für Komponenten mit integriertem Wärmeaustausch und Phasenwechsel, die statische und die dynamische Systemsimulation. Untersucht werden der Anfahrvorgang und das Lastwechselverhalten. Im Rahmen der Verfahrensanalysen wurden Wasserbilanzen als eine Funktion der äußeren Bedingungen wie relative Luftfeuchte und Umgebungstemperatur berechnet. Das HT-PEFC-System mit der autothermen Reformierung von Jet A-1 liefert eine elektrische Leistung von 5 kW. Die Betriebsdaten der HT-PEFC können wie folgt zusammengefasst:

- Spannung: 625 mV;
- Temperatur: 180 °C;
- Anodenumsatz an H_2 : 84 %
- Luftzahl der Kathode: $\lambda=2$

Für den Verdichter und die Pumpen wurden jeweils Wirkungsgrade von 80 % angenommen. Die Wassermengendifferenz wird auf der Basis der Differenz der Temperaturen zwischen Kondensationstemperatur des Stoffstroms und der Umgebung errechnet. Die Differenz zwischen den beiden Seiten des Kondensators wird in diesem Fall zu 20 K angenommen. Der Druck ist der jeweilige Systemdruck. Das Ergebnis in diesem Fall ist die Differenz zwischen der auf diese Weise kondensierbaren Wassermenge und dem Wasserbedarf des Systems. Negative Werte bedeuten, dass ein Defizit besteht. Die Wasserbilanz des Systems als eine Funktion der relativen Luftfeuchte wurde in Abb. 93 für vier verschiedene Umgebungstemperaturen berechnet. Der Betriebsdruck des Systems beträgt in diesem Fall 1 bar.

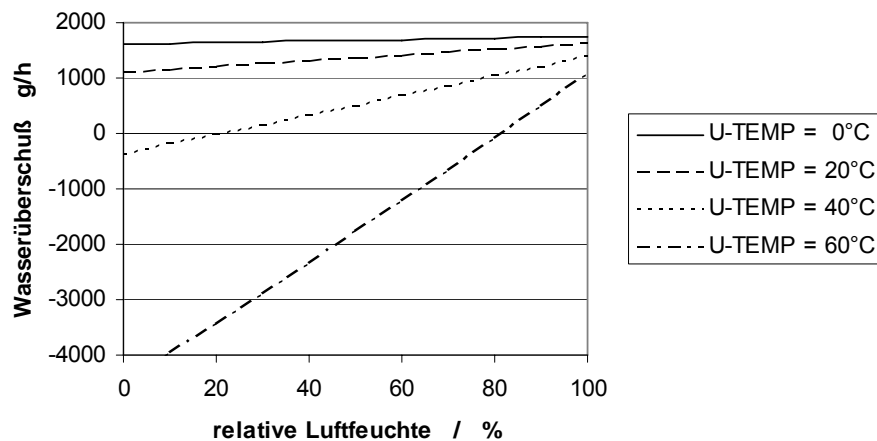


Abb. 95: Wasserbilanz des HT-PEFC-Systems mit ATR von Jet A-1, $p=1$ bar

Abb. 95 zeigt, dass mit dem angenommenen Temperaturunterschied von 20 K im Kondensator die Wasserbilanz für die Umgebungstemperaturen 40 °C und 60 °C ein Defizit ergibt.

Die steigende Luftfeuchte reduziert zwar das Defizit, aber auf jeden Fall wird der Wasserbedarf des Systems bei einer Umgebungstemperatur von 60 °C und einer Luftfeuchte von kleiner 80 % nicht gedeckt.

Weitere Analysen haben gezeigt, dass es durch den Betrieb mit höheren Drucken möglich ist, eine positive Wasserbilanz auch bei den höheren Umgebungstemperaturen zu erreichen. Betrachtet man einen Standort mit einer Umgebungstemperatur von 50 °C bei einer Temperaturdifferenz von 20 K oder 15 K bei 55 °C so muss bei 65 % relativer Luftfeuchte der Systemdruck 2 bar betragen, um die Wasserbilanz zu schließen. Die Berechnung mit einem Druck von 3 bar zeigt, dass sogar bei einer Umgebungstemperatur von 40 °C die Wasserbilanz für alle Werte für die relative Feuchte einen positiven Wert hat. Bei einer Umgebungstemperatur von 60 °C kann man den Wasserbedarf bei einer relativen Luftfeuchte von 40 % und höher decken (Abb. 96).

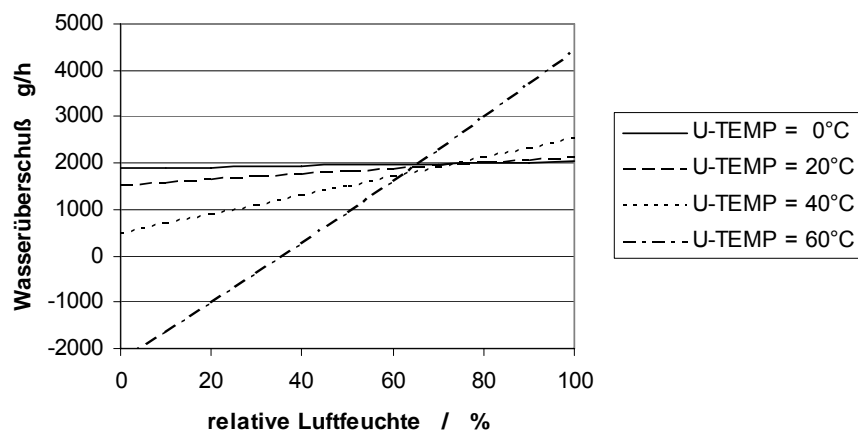


Abb. 96: Wasserbilanz des HT-PEFC-Systems mit ATR von Jet A-1, p=3 bar

Eine detaillierte Auswertung von Wetterdaten weltweit für die Monatsmittelwerte im Zeitraum 1961 – 1990 und die 30-Jahresmaxima zeigt, dass für viele Standorte die Wasserbilanz auch bei hohen Temperaturen kleiner 40 °C und einer Luftfeuchte von größer als 20 % bereits ohne Druckbeaufschlagung des Systems geschlossen werden kann. Diese Klimabedingungen entsprechen in etwa den mittleren Bedingungen in Riad, Saudi-Arabien im September oder in Las Vegas im heißesten Monat Juli.

3.4.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. Dr. R. Peters	4260 ra.peters@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Brenngaserzeugung und Systeme
C. Döll	6481 c.doell@fz-juelich.de	Reformierung von Kerosin, GtL und BtL-Kraftstoffen
R. Menzer	6708 r.menzer@fz-juelich.de	Verfahrensanalytische Systemberechnungen- und analysen
Dr. J. Pasel	5140 j.pasel@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe Technische Chemie der Brenngaserzeugung
Dr. R. C. Samsun	4616 r.c.samsun@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe Systemtechnik der Brenngaserzeugung
F. Scharf	5322 f.scharf@fz-juelich.de	CFD-Modellierung, Reformierung von Diesel
A. Tschauder	4547 a.tschauder@fz-juelich.de	Reaktorentwicklung, Reformierung, Systemauslegung
Y. Wang	2779 yo.wang@fz-juelich.de	Entschwefelung von Kerosin und Heizöl

3.4.4 Wichtige Veröffentlichungen, Dissertationen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Peters, R.

Fuel Processors

in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Eds. Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp, J., Wiley-VCH, Weinheim, (2008)

Das Handbuch (8. Vol.) gibt einen gegenwärtigen Erkenntnisstand in dem vielseitigen und interdisziplinär geprägten Gebiet der heterogenen Katalyse durch eine Vielzahl von Übersichtsartikeln wieder. Das Kapitel „Fuel Processors“ beschreibt den wissenschaftlichen Kenntnisstand vom Einsatzstoff bis zur Systemanwendung der Brenngaserzeugung. Einzelthemen sind die Thermodynamik der Reformierung, die Entschwefelung, die verschiedenen Reformierungsverfahren, die CO-Feinreinigung und die Systementwicklung. Auf dem Gebiet der Methanol-Dampfreformierung gelingt es die Vorgänge auf den aktiven Zentren des Katalysators bis hin zur Entwicklung eines 60 kW_{th} (unter Heizwert H₂) Kompaktreformers zu beschreiben.

Peters, R.; Latz, J.; Pasel, J.; and Stolten, D.

Desulfurization of Jet A-1 and Heating Oil: General Aspects and Experimental Results

ECS Transactions, 12 (1) 543-554 (2008)

Der Beitrag beschreibt eine Reihe von möglichen Verfahren zur Entschwefelung von Kerosin und Heizöl EI in der flüssigen Phase. Hierzu zählen das Hydrofining mit vorge-sättigtem Wasserstoff, die Adsorption, die fraktionierende Destillation, Membran- und Extraktionsverfahren. An Hand von ersten orientierenden Laborversuchen werden die Einsatzmöglichkeiten dieser Prozesse in Brennstoffzellensystemen diskutiert.

Porš, Z.; Pasel, J.; Tschauder, A.; R. Dahl, R.; Peters, R. and Stolten, D.

Optimised Mixture Formation for Diesel Fuel Processing

Fuel Cells, 08 (2) 129-137 (2008)

In dieser Veröffentlichung wird die Entwicklung einer Mischkammer für Diesel, Wasserdampf und Luft ausführlich beschrieben und diskutiert. Ausgehend von einem Entwicklungsstand der Dieselsegmentierung, der sich durch einen Dieselumsatz von 99 % nach 200 h und deutlichen Ablagerungen im Düsenbereich des Reformers auszeichnet, wird die strömungstechnische Simulation der Mischkammer und die visuelle Verifikation beschrieben. Am Ende der Entwicklung stehen Langzeitexperimente, die mit Umsätzen von 99,7 % nach 1.000 h den Erfolg dieser Methodik untermauern. Durch die Analyse der betriebenen Apparate und den Vergleich mit weiteren CFD Rechnungen lassen sich weitere konstruktive Verbesserungen durchführen. Mittels von Strömungsexperimenten in Glasreaktoren mit strömungsähnlichen Ersatzmedien läßt sich das Verweilzeitverhalten der Reaktorkammern ableiten. Dies wird für dynamische Simulationen in Programmpaketen wie Matlab/ Simulink benötigt.

Peters, R.; Grube, Th.; Pasel, J.; Samsun, R.C.:

Einsatzgebiete und technische Voraussetzungen für Brennstoffzellen in APU-Anwendungen

Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 12, ISBN 978-3-89336-533-3, Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008, Tagungsband, Stolten, D.; Emonts, B.; Grube, Th. (Hrsg.)

Brennstoffzellen-APUs bieten die Möglichkeit einer emissionsarmen und effizienten Stromerzeugung. In der luftfahrttechnischen Anwendung z. B. können im Vergleich zur konventionellen Technologie einer Gasturbine signifikante Mengen an Kerosin und damit an CO₂ eingespart werden. Für den Einsatz von Brennstoffzellen-APUs sind die Randbedingungen von Bedeutung, die sich aus der Kombination der betrachteten Anwendung, deren benötigter elektrischer Leistung und des zu verwendenden Kraftstoffs ergeben. In der Schifffahrt muss die größte Leistungsspanne zwischen 5 kW_e und 5 MW_e abgedeckt werden. Die meisten Anwendungen ergeben sich jedoch im Bereich zwischen 5 und 50 kW_e. Brennstoffzellen-APUs haben vor allem dann gute Chancen zu einem marktfähigen Produkt zu werden, wenn sie auf Kraftstoffe mit existenten Infrastrukturen wie Benzin, Diesel oder Kerosin zurückgreifen. Dabei muss der benötigte Wasserstoff mittels geeigneter Reformierungsverfahren aus diesen Kraftstoffen gewonnen werden. Zur Darstellung einer Brennstoffzellen-APU ist eine Fülle an Kombinationsmöglichkeiten für die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen mit den unterschiedlichen Reformierungsverfahren möglich. Aus heutiger Sicht wird ein Brennstoffzellensystem basierend auf einer autothermen Reformierung in Kombination mit einer HT-PEFC schneller und zu einem früheren Zeitpunkt zu viel verspre-

chenden Wirkungsgraden im Bereich von 32 % bis 36 % kommen als andere Systemkombinationen.

Latz, J.; Peters, R.; Pasel, J.; Datsevich, L.; Jess, A.

Hydrodesulfurization of Jet Fuel by Pre-saturated One-Liquid-Flow Technology for Mobile Fuel Cell Applications

Chemical Engineering Science 64 (2008) 288 - 293

Um die Katalysatoren in Brennstoffzellensystemen vor der Vergiftung durch schwefelhaltige Substanzen zu schützen, muss der Kraftstoff bis auf eine Konzentration von 10 ppm entschwefelt werden. Dieseldieselkraftstoff wird innerhalb der EU bereits in der Raffinerie entschwefelt. Kerosin jedoch darf bis zu 3.000 ppm Schwefel enthalten. Da der Entschwefelungsprozess, der in Raffinerien eingesetzt wird, nicht geeignet ist für mobile Brennstoffzellenanwendungen, war es das Ziel der hier beschriebenen Arbeit, einen alternativen Entschwefelungsprozess für Kerosin zu entwickeln und seine technische Relevanz zu demonstrieren.

Deswegen wurden zahlreiche Verfahren überprüft, um heraus zu finden, ob sie für eine Anwendung in einer Brennstoffzellen basierten Auxiliary Power Unit (APU) geeignet sind. Unter diesen wurde die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger für detaillierte Untersuchungen ausgewählt. Dabei zeigten Labortests, dass im Vergleich zum Betrieb mit reinem Wasserstoff auch Synthesegas ohne Leistungsverluste als Hydrierungsmittel eingesetzt werden kann. Reiner Wasserstoff ist in einem Brennstoffzellensystem, das auf der Reformierung von Kerosin beruht, nicht verfügbar. Die Einflüsse der Reaktionstemperatur, des Betriebsdruckes und der Raumgeschwindigkeit (LHSV) wurden untersucht. Unterschiedliche Kerosinquitäten mit Konzentrationen an Schwefel von bis zu 3.000 ppm wurden bis auf 15 – 22 ppm entschwefelt.

Abschließend wurde in einer Pilotanlage demonstriert, dass das Verfahren der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger in technischem Maßstab eingesetzt werden kann. In einem Experiment über 200 h wurde ein Kerosinstrom mit 712 ppm Schwefel auf einen Wert von maximal 10 ppm entschwefelt. Der Kerosinstrom enthielt chemisch gebunden soviel Wasserstoff, wie in einer Brennstoffzelle benötigt wird, um eine elektrische Leistung von 5 kW zu erzielen. Damit wurde das Ziel der Arbeiten erreicht, einen geeigneten Prozess zu identifizieren, der die Entschwefelung von Kerosin in Brennstoffzellen-APUs ermöglicht.

Wang, Y.; Latz, J.; Dahl, R.; Pasel, J.; Peters, R.

Liquid Phase Desulfurization of Jet Fuel by a Combined Pervaporation and Adsorption Process

Fuel Processing Technology, im Druck

Da die konventionelle hydrierende Entschwefelung, die in Raffinerien eingesetzt wird, nicht geeignet ist für mobile Brennstoffzellenanwendungen (z.B. Auxiliary Power Units, APUs), war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen alternativen Prozess zu finden und seine technische Relevanz zu prüfen. Deswegen wurden zahlreiche Verfahren überprüft, um heraus zu finden, ob sie für eine Anwendung in einer Brennstoffzellen basierten APU geeignet sind. Die Ergebnisse zeigten, dass ein zweistufiger Prozess aus Pervaporation und nachfolgender Adsorption vielversprechend ist. Es wurden sechs unterschiedliche Membranmaterialien und zehn verschiedene Adsorbentien untersucht, um die Proben mit dem größten Potential zu identifizieren. In Laborexperimenten wurden die Betriebsbedingungen optimiert und es wurden Daten für eine Pilotanlage gesammelt. Unterschiedliche Kerosinquitäten mit Konzentrationen an Schwefel von bis zu 1.675 ppm wurden bis auf 15 – 22 ppm entschwefelt. Damit wurde das Ziel der Arbeiten erreicht, einen geeigneten Prozess zu identifizieren, der die Entschwefelung von Kerosin in Brennstoffzellen-APUs ermöglicht.

Pasel, J.; Meißner, J.; Porš, Z.; Samsun, R.C.; Tschauder, A.; Peters, R.

Autothermal reforming of commercial Jet A-1 on a 5 kW_e scale

International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 4847 – 4858

Drei Reaktoren mit unterschiedlichen Designs wurden in der autothermen Reformierung erprobt. Als Kraftstoff wurden eine Alkanmischung und kommerzielles, schwefelfreies Kerosin Jet A-1 eingesetzt. Die Reaktoren unterschieden sich vor allem im Design des Reaktorteils, in dem der Kraftstoff verdampft und mit den anderen Reaktanten Luft und Wasser vermischt wird. Geeignete Reaktionsparameter wie die molaren (H₂O)/(C)- und (O₂)/n(C)-Verhältnisse wurden unter Anwendung der statistischen Versuchsplanung ermittelt. Experimente zum Lastwechsel zeigten, dass der Reformatstrom sich ohne messbare Verzögerung entsprechend den äußeren Vorgaben änderte. Dies kann mit der sehr schnellen Kinetik der partiellen Oxidation der Kohlenwasserstoffe erklärt werden. Experimente zur Langzeitstabilität der Reformierungsreaktion zeigten, dass es entscheidend ist, dass der Reformer über eine technologisch hoch entwickelte Verdampfungs- und Mischkammer verfügt. Dadurch wurden viel versprechende Langzeitstabilitäten für die autotherme Reformierung von kommerziellem, entschwefeltem Jet A-1 erzielt. Der Umsatz an Kohlenwasserstoffen betrug über 500 h 100 % ohne messbare Anzeichen für eine Desaktivierung. Im weiteren Verlauf wurde eine leichte Verringerung der Aktivität beobachtet. Dennoch betrug der Umsatz an Jet A-1 am Ende des Experimentes nach 2.000 h noch 99 %.

Pasel, J.; Latz, J.; Porš, Z.; Meißner, J.; Samsun, R.C.; Tschauder, A.; Peters, R.

Autothermal Reforming of Jet A-1 and Diesel: General Aspects and Experimental Results

ECS Transactions 12 (1) (2008) 589 - 600

Dieser Artikel beschreibt generelle Aspekte sowie experimentelle Ergebnisse bei der autothermen Reformierung von Jet A-1. Eine Prozessanalyse basierend auf der so genannten Pinch-Point-Methodik vergleicht drei unterschiedliche Reformierungsrouten, d.h. die Dampfpreformierung, die partielle Oxidation und die autotherme Reformierung. Die Analyse basiert auf der Kombination dieser Routen mit einer Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC). Außerdem werden Spezifikationen von unterschiedlichen Kraftstoffen aufgelistet, die in der Reformierung Anwendung finden können. Beschränkungen ihrer Einsetzbarkeit in der autothermen Reformierung werden diskutiert. Ergänzend belegen Experimente zur Langzeitstabilität der Reformierungsreaktion, dass es entscheidend ist, dass der Reformer über eine technologisch hoch entwickelte Verdampfungs- und Mischkammer verfügt. Dadurch wurden viel versprechende Langzeitstabilitäten für die autotherme Reformierung von kommerziellem, entschwefeltem Jet A-1 erzielt. Der Umsatz an Jet A-1 am Ende des Experimentes nach 2.000 h betrug noch 99 %.

Dissertationen

Latz, J.

Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen

Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 14, ISBN 978-3-89336-535-7, RWTH Aachen 2008

Der Einsatz von Brennstoffzellen für die Bordstromversorgung in Flugzeugen, Schiffen und LKW bietet sich an, um die Energieeffizienz zu verbessern und den steigenden Bedarf an elektrischer Energie zu decken. Um Brennstoffzellen mit den an Bord verfügbaren Mitteldestillaten zu betreiben, wird der Kraftstoff mit dem Prozess der katalytischen Reformierung in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt. Da die Katalysatoren sowohl im Reformier als auch in der Brennstoffzelle durch die im Kraftstoff enthaltenen Schwefelverbindungen deaktiviert werden, ist eine Entschwefelung des Kraftstoffs notwendig. Während Dieselmotoren für den Straßenverkehr in der EU raffinerienseitig entschwefelt werden, darf Kerosin weltweit bis zu 3.000 ppm und Bunkergasöl zum Betrieb von Binnenschiffen in der EU bis zu 1.000 ppm Schwefel enthalten. Folglich ist für den Einsatz von Brennstoffzellen-APUs in Flugzeugen und Schiffen eine Entschwefelung an Bord erforderlich. Da die in Raffinerien eingesetzte hydrierende Entschwefelung für die mobile Anwendung nicht geeignet ist, war das Thema dieser Arbeit, einen alternativen Prozess zu entwickeln und dessen technische Umsetzbarkeit nachzuweisen. Dazu wurde eine Vielzahl in der Literatur diskutierter Verfahren im Hinblick auf ihre Anwendung in Brennstoffzellen-APUs bewertet und vier potentiell geeignete Verfahren für Detailuntersuchungen ausgewählt. In Laborversuchen wurde nachgewiesen, dass die Adsorption in Kombination mit der destillativen Abtrennung oder der Pervaporation zur Entschwefelung von Kerosin geeignet ist. Außerdem zeigte die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger überzeugende Ergebnisse im Labormaßstab. Um die technische Anwendbarkeit in Brennstoffzellen-APUs zu prüfen, wurden die drei Entschwefelungsprozesse im Hinblick auf den erforderlichen Energieaufwand, die Baugröße sowie die Dauerhaltbarkeit bewertet, wobei die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger die besten Ergebnisse zeigte. Während die technische Anwendung des Prozesses aus Adsorption und Pervaporation weitere Forschungsarbeiten erfordert, ist der Prozess aus Adsorption und destillativer Abtrennung vor allem aufgrund des hohen Energiebedarfs nicht wirtschaftlich. Zuletzt wurde die technische Anwendbarkeit der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger mit einer Pilotanlage für eine Brennstoffzellen-APU mit einer Leistung von 5 kW_{el} auch über den Labormaßstab hinaus demonstriert. Damit wurde das Ziel, einen geeigneten Prozess für die Entschwefelung von Kerosin in Brennstoffzellen-APUs zu entwickeln, erreicht. Für Bunkergasöl haben die Untersuchungen dagegen gezeigt, dass die Entschwefelung in Brennstoffzellen-APUs auch mit den verfügbaren alternativen Ansätzen zur Entschwefelung derzeit nicht möglich ist.

Samsun, R.C.

Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen

Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 11, ISBN 978-3-89336-531-9, RWTH Aachen 2008

Diese Arbeit befasst sich mit der Brenngaserzeugung aus Kerosin für Brennstoffzellen. Brennstoffzellen können unter anderem dazu beitragen, die Emissionen von Flugzeugen während des Flugs und am Boden maßgeblich zu reduzieren. Ein spezieller Ansatz wurde entwickelt, um den umfangreichen Inhalt des Themas mit der notwendigen Tiefe zu behandeln. Der Schwerpunkt dieses Ansatzes liegt beim Reformierungsverfahren, da der Reformier als die Kernkomponente des Systems angesehen werden kann. Die Funktion des Gesamtsystems spielt jedoch ebenso eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund wurde das Brenngaserzeugungssystem mit einer vergleichbaren Gewichtung behandelt. Die ausgewählten Werkzeuge - Experiment und Simulation - ermöglichen detaillierte Analysen auf diesen zwei Ebenen, d.h. auf der Reformier- und auf der Systemebene. Das Reformierungsverfahren wurde mit umfangreichen Experimenten untersucht. Die Analyse des Gesamtsystems wurde mittels Simulationen durchgeführt. Zunächst wurde eine Spezifikation für Kerosin Jet A-1 aus der Literatur herausgesucht, um ein besseres Verständnis von den physikochemischen Eigenschaften dieser Substanz zu bekommen. Darauf aufbauend wurde ein Reaktionsschema entwickelt, das den Reformierungsprozess beschreiben kann.

Modelle für die erforderlichen Komponenten in verschiedenen Brenngaserzeugungssystemen wurden entwickelt und experimentell verifiziert. Mit Hilfe von statischen Simulationen wurden die Reaktorkomponenten optimiert. Diese Reaktoren wurden anschließend miteinander so kombiniert, dass Brenngaserzeugungssysteme mit einer guten Wärmeintegration entstanden. Reale Betriebsweisen wie das Anfahren des Systems und das Lastwechselverhalten wurden mittels dynamischer Simulationen untersucht. Im Rahmen der Experimente wurden die Eigenschaften von verschiedenen Reformern, das transiente Verhalten und die Langzeitstabilität getestet. Die Simulationsergebnisse zeigen, dass das Brenngaserzeugungssystem für eine Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) einfacher ist im Vergleich mit anderen Systemen. Das System für eine Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEFC) ist wegen der höchsten Anzahl an Komponenten sehr kompliziert. Der Betrieb unter dynamischen Bedingungen ist sehr schwierig und erfordert eine fortschrittliche Regelungsstrategie. Das System für eine Hochtemperatur-Polymerbrennstoffzelle (HT-PEFC) bietet Vorteile gegenüber dem PEFC-System unter dynamischen Bedingungen. Die Experimente mit entschwefeltem Kerosin Jet A-1 zeigten, dass der Reformer ATR 7 über 500 h ein Produktgas mit hervorragender Qualität liefern kann. Der Umsatz beim ATR 8 betrug noch 99 % nach 2000 h. Die Experimente zum Anfahren zeigten, dass die Anfahrzeiten hauptsächlich durch die externe Wasserdampfbereitstellung beeinflusst sind. Der Reformer ATR 5B zeigte ein exzellentes Verhalten unter anspruchsvollen Lastwechselbedingungen.

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. Z. Pors	1.2272 PCT	Verfahren zum Verdampfen eines flüssigen Kraftstoffs sowie eine Mischkammer zur Durchführung dieses Verfahrens
Dr. Z. Pors	1.2281 EP	Vorrichtung zur Herstellung eines Kraftstoff-Oxidationsmittel-Gemischs
Dr. J. Latz	1.2314 PCT	Verfahren zur Reinigung von Mineralölfractionen sowie zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung
Dr. J. Latz	1.2353	Verfahren zur Reinigung von Mineralölfractionen sowie zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung

Erteilte Patente

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. S. Montel	1.1965	Reaktor mit siebförmigen Körpern und Verfahren für den Reaktorbetrieb
Dr. Z. Pors	1.2168	Mischkammer für einen Reformer sowie Verfahren zum Betreiben derselben
Dr. Z. Pors	1.2169	Mischkammer für einen Reformer sowie Verfahren zum Betreiben derselben

3.5 Querschnittsthema Verfahrens- und Systemanalyse

3.5.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Eine erfolgreiche und marktgerechte Entwicklung von hocheffizienten Systemen mit Brennstoffzellen muss sich an Trends der Energieträgerbereitstellung in den Sektoren der Energienutzung und der Entwicklung der Wettbewerbstechnologien orientieren.

Methodisch stützen sich diesbezügliche fundierte Abschätzungen energieträgerseitig auf die Beschreibung der Stufen vollständiger Prozessketten mit ihren jeweils charakteristischen Umwandlungsverlusten und Umweltwirkungen ab. Detaillierte Verfahrensanalysen von bisher nur unzureichend beschreibbaren Prozessschritten bilden den Kern dieser Aktivität im IEF-3. Dies betrifft zum Beispiel die Bereitstellung von biogenen Kraftstoffen der zweiten Generation mit Bezug auf das mengenmäßige Potential sowie auf die Wandlungswirkungsgrade bei deren Herstellung. Mit Bezug auf den Einsatz von Brennstoffzellensystemen in ihren jeweiligen mobilen, stationären und portablen Anwendungen bildet der bewertende Vergleich solcher Systeme mit denen der jeweiligen Wettbewerbstechnologien einen weiteren Schwerpunkt der Analysen. Hierzu werden auch detaillierte Kostenanalysen durchgeführt.

Neue Themen der Verfahrens- und Systemanalyse liegen im Bereich der Herstellung und Nutzung biogener Kraftstoffe und der vergleichenden Bewertung von Fahrzeugantrieben. Für auxiliary power units (APUs) mit Brennstoffzellen in ausgewählten Transportanwendungen soll die Option der Reformierung biogener Kraftstoffe untersucht werden. Hierbei unterstützt die Verfahrens- und Systemanalyse die Identifikation geeigneter Kraftstoffpfade, unter anderem mit Rücksicht auf Effizienz und technologische Verfügbarkeit der Herstellverfahren sowie Biomassepotentiale und Kraftstoffkosten. Im zweiten Schwerpunkt sollen die Perspektiven mobiler Brennstoffzellen im Vergleich zu fortgeschrittenen Verbrennungsmotor- und Hybridantrieben sowie mit Elektroantrieben auf Basis weiterentwickelter Batterietechnologien mit Hilfe dynamischer Simulationen detailliert untersucht werden.

3.5.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.5.2.1 Massenspezifische Kosten von Systemen mit Brennstoffzellen

In nahezu allen ihren Anwendungsbereichen stehen Systeme mit Brennstoffzellen im Wettbewerb mit etablierten Technologien. Kosten oberhalb derer der Wettbewerbstechnologien sind dabei nur bei deutlich höherem Nutzwert möglich. Zur Steuerung einer produktorientierten Systementwicklung ist daher die Kostenprognose unter Berücksichtigung zahlreicher Einflussfaktoren von größter Bedeutung. Entsprechende Prognoseverfahren sollten in Abgrenzung zur einer objektspezifischen Detailkostenanalyse mit geringerem Aufwand anwendbar sein, andererseits aber deutlich präzisere Ergebnisse liefern, als heute übliche leistungsspezifische Kostenschätzungen oder erfahrungskurvenbasierte Verfahren auf Systemebene.

Im Rahmen einer Dissertation wurden komponentenbezogene Zusammenhänge zwischen Masse und Kosten in Abhängigkeit von weiteren Einflussparametern analysiert und als Basis für eine modifizierte massenspezifische Kostenanalyse zur fundierten Abschätzung der Herstellkosten verwendet. Im Unterschied zur herkömmlichen Methode werden dabei anstelle

des Gesamtsystems dessen Einzelkomponenten in Bezug auf deren Kosten-Masseverhältnis, unter Berücksichtigung kostenrelevanter, komponentenspezifischer Sekundär- und Tertiärkriterien analysiert. Die Zusammenführung der Einzelergebnisse zur Ermittlung der Kosten des Systems erfolgt auf der Basis unterschiedlicher Ausbringungsmengen. Da die Komponentenkosten als Verteilungsfunktionen im dafür erstellten Berechnungsmodell hinterlegt sind, wird auch das Berechnungsergebnis als Verteilungsfunktion ausgegeben.

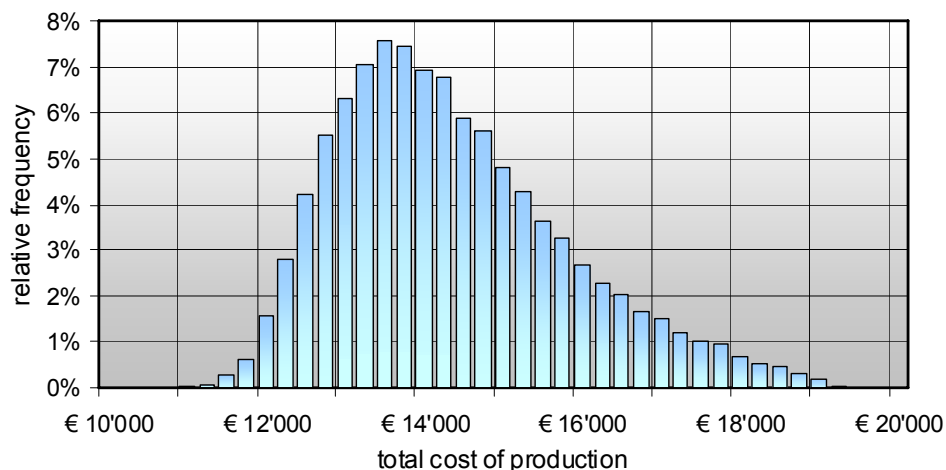


Abb. 97: Verteilungsfunktion der prognostizierte Herstellkosten eines 1 kW_e DMFC-Systems bei einer Ausbringungsmenge von 10 000 Einheiten pro Jahr (aus WERHAHN [2007])

Abb. 97 zeigt exemplarisch ein Ergebnis der Anwendung des Berechnungsmodells. Insgesamt konnte festgestellt werden, dass mit Hilfe der hier entwickelten Methodik deutlich verbesserte Ergebnisse im Vergleich zur klassischen massenspezifischen Kostenschätzung möglich sind. Einschränkungen bestehen vor allem mit Bezug auf Komponenten, deren Kosten-Massekorrelation nicht eindeutig ermittelt werden konnte, beispielsweise im extrem niedrigen Massebereich.

3.5.2.2 Kosten der Energiedienstleistung von Systemen mit Brennstoffzellen

Mit Blick auf die Kosten von Energiedienstleistungen von Systemen mit Brennstoffzellen im stationären und mobilen Einsatz wurde ein bereits vorhandenes Berechnungsmodell weiterentwickelt und die Datenbasis aktualisiert. Grundlage der Bewertung ist die Annuitätenmethode als Instrument der dynamischen Investitionsrechnung. Für Fahrzeugantriebe mit Brennstoffzellen werden die kilometerspezifischen Kosten, für stationäre Systeme zur Stromerzeugung die Kosten je Kilowattstunde ausgegeben. Insbesondere im stationären Bereich ist die Betrachtung einer Vielzahl von Anwendungsfällen, je nach elektrischem Leistungsbereich und Charakteristik des Strom- und Wärmebedarfs, notwendig. Auch gesetzliche Regelungen, wie das Kraft-Wärmekopplungsgesetz (KWKG) und das Gesetz über den Vorrang Erneuerbarer Energien (EEG) spielen für die Erlösstruktur eine Rolle und wurden in das Modell integriert.

Im Bereich der Fahrzeuganwendungen sind auf Basis der Berechnungen auch Abschätzungen bezüglich des zulässigen Fahrzeugaufpreises unter der Voraussetzung gleicher kilometerspezifischer Kosten möglich. So zeigt Abb. 98 beispielsweise, dass unter den hier gültigen Randbedingungen bei einem zu Benzin vergleichbaren Wasserstoffpreis die zulässigen Aufpreise für Wasserstoff-Brennstoffzellenfahrzeuge in Abhängigkeit vom Benzinpreis im Mittel zwischen 8.000 und 15.000 € liegen.

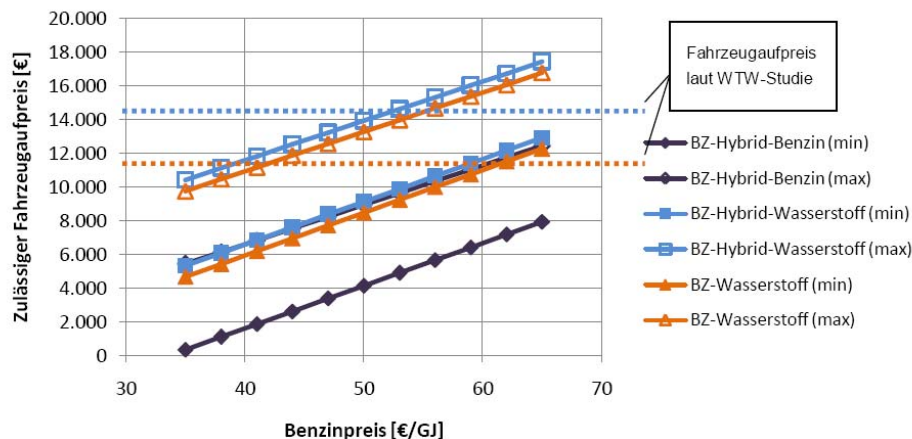


Abb. 98: Zulässiger Fahrzeugaufpreis für verschiedene Antriebskonfigurationen in Abhängigkeit vom Benzinpreis und ohne Mehrkosten für Wasserstoff

3.5.2.3 Perspektiven der Bereitstellung von Wasserstoff in NRW

Die Realisierung energiewirtschaftlicher Zukunftsszenarien, die sich an der Nutzung von Wasserstoff (H_2) als Speicher- und Transportmedium klimagasarmer Energie orientieren, erfordert substantielle Änderungen in der Infrastruktur der Energiebereitstellung. Eine Prognose des dafür notwendigen privat- und volkswirtschaftlichen Aufwandes ist komplex und hängt auf der Nachfrageseite zunächst vom zeitabhängigen H_2 -Bedarf ab, der wiederum eine Funktion der Parameter der Bereitstellung (Kosten, räumliche Verfügbarkeit) ist. Dessen Abschätzung benötigt Annahmen bezüglich der im Zeitverlauf auftretenden Anwendungen von H_2 (H_2 -Senken) und deren mengenmäßigen Ausprägungen im Sinne von Marktgrößen.

Angebotsseitig können abhängig von den Erfordernissen der Anwendungen sowie regionaler und lokaler Gegebenheiten unterschiedliche Bereitstellungspfade mehr oder weniger vorteilhaft sein. Solche Möglichkeiten können differenziert werden nach

- genutzter Primärenergie,
- Technologie der H_2 -Herstellung,
- Struktur von H_2 -Transport und -Verteilung.

Eine besondere Rolle kann – vor allem während der Phase der Einführung von H_2 als Energieträger – H_2 als Nebenprodukt industrieller Prozesse zukommen. Hier gelten besondere Bedingungen hinsichtlich der geldmäßigen Bewertung, die eine kostengünstige H_2 -Bereit-

stellung unterstützen können. Ähnliches gilt für bereits vorhandene Infrastrukturelemente, die sich beispielsweise aus industriellen Austauschströmen ergeben.

Aufgrund der in diesem Bezug besonderen Ausgangslage hat das Land NRW eine Studie zu den „Perspektiven für einen kostenoptimierten, schrittweisen Aufbau einer H₂-Infrastruktur in Nordrhein-Westfalen“ in Auftrag gegeben, die vom Wuppertalinstitut für Klima Umwelt Energie GmbH und vom IEF-3 bearbeitet wird.

[1.000 Nm ³ / d]	NRW gesamt	Gesamt [%]	NRW Potential	Gesamt [%]
Gesamtmenge	10.786	100	958	100
Chlorelektrolyse	1.732	16	810	85
Raffinerien	1.602	31	56	6
Sonstige	5.691	53	92	10

Angaben für Gesamt-NRW und für das daraus abgeleitete Potential entsprechend Abschlag für H₂-Nutzung als Prozessgas (nach PASTOWSKI [2008])

Tab. 3: H₂-Aufkommen in NRW

Tab. 3 zeigt dazu die ermittelten Aufkommen an Wasserstoff aus Industriequellen in NRW. Es wird deutlich, dass die Chlorelektrolyse im Gesamtaufkommen nur einen Anteil von 16 % hat. In der Bewertung des Potentials, dass sich nach Abzug der unter anderem als Prozessgas genutzten H₂-Mengen ergibt, lässt sich für die Chlorelektrolyse ein Anteil von 85 % angeben.

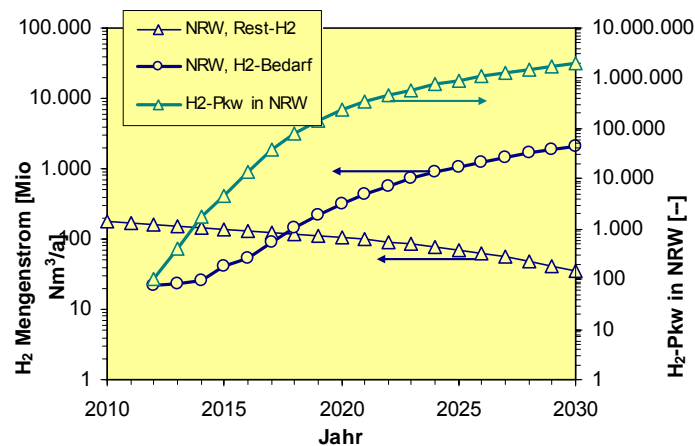


Abb. 99: H₂-Bilanz für Aufkommen an Restwasserstoff und H₂-Bedarf in NRW

Die ermittelten Zahlen für NRW können in Bezug zu einem zeitabhängigen H₂-Bedarf in NRW gebracht werden, der sich auf Basis von Szenarien für die Markteinführung von H₂-Fahrzeugen und NRW-spezifischen Trends zur Bevölkerungsentwicklung und der Entwicklung der Pkw-Dichte ermitteln läßt. Aus Abb. 99 wird ersichtlich, dass in NRW rechnerisch bei den hier gültigen Randbedingungen der H₂-Bedarf das Angebot aus Industriequellen ab dem Jahr 2018 übersteigt.

Im weiteren Verlauf wird der Investitionsbedarf zur Errichtung einer geeigneten H₂-Infrastruktur in NRW abgeschätzt und als Basis für eine Abschätzung der H₂-Kosten genutzt.

3.5.2.4 Ganzheitliche und dynamische Bewertung von Brennstoffzellentechnologien

Das im Rahmen des vom BMWi geförderten Projektes EduaR&D- unter der Federführung von VBZ (R. Menzer) und VSA (Th. Grube) bearbeitete Teilprojekt "Ganzheitliche und dynamische Bewertung neuer Energietechnologien und ihrer Potenziale am Beispiel der Brennstoffzellentechnologie" führte zu folgender zusammenfassender Technologiebewertung stationärer erdgasbasierter Brennstoffzellen:

Keines der verfügbaren Erdgas-basierten stationären Brennstoffzellensysteme kann sich derzeit auf dem Markt behaupten (PAFC, PEFC, MCFC, tubulare/ planare SOFC). Die relativ komplexe Situation hinsichtlich einer technischen und ökonomischen Bewertung verlangte nach einer tiefgreifenden und vergleichenden Analyse des aktuellen Entwicklungsstandes, der Potentiale, Optionen und deren Realisierbarkeiten, um die noch zu bewältigenden technischen Herausforderungen besser einschätzen zu können.

Für eine Quantifizierung der noch bestehenden Abstände zu einer erfolgreichen Markteinführung und -durchdringung, für eine Einschätzung der Erfolgsaussichten und für die Ableitung förderpolitischer Handlungsempfehlungen wurden folgende Schritte der Verfahrensanalyse als erforderlich angesehen:

- Identifizierung unabdingbarer Systemmängel
- Verfahrenstechnische Analyse der Standard-Brennstoffzellenanlagen
- Identifizierung der systemtechnischen Optimierungsmöglichkeiten
- Identifizierung der Optionen einer Erweiterung des Anwendungsspektrums und
- Identifizierung von Hauptkriterien für eine quantitative Technologiebewertung.

Die PEFC und die tubulare SOFC sind mit systemimmanenten Mängeln behaftet. Deshalb ist für diese Systeme der Entwicklungsweg hin zu konkurrenzfähigen Systemen von vornherein länger als bei HT-PEFC, MCFC und planarer SOFC. Die PEFC erfordert eine externe erdgasbeheizte Reformierung, wodurch ein Teil des eingesetzten Erdgases dem eigentlichen elektrochemischen Prozess entzogen wird. Dieser Umstand führt zu einer Stromeinbuße von ca. 30 % und ist die eigentliche Ursache für die niedrigen Systemwirkungsgrade von ca. 35 %. Die tubulare SOFC weist infolge des Elektronenflusses in Umfangsrichtung der Röhren einen hohen Ohmschen Widerstand auf. Daraus resultiert ein hoher Spannungsabfall von ca. 100 mV, der nur durch eine niedrigere Stromdichte kompensiert werden kann.

In dem 2-jährigen Vorhaben wurde kontinuierlich das Verständnis für die Brennstoffzellensysteme auf Basis von PEFC, MCFC, tubularen/ planaren SOFC durch energetische Anlagensimulationen vertieft. Benutzt wurden die kommerziellen Programme CYCLE-TEMPO

(inkl. Brennstoffzellenrechenmodul) und PRO/II (eigener Brennstoffzellenrechenmodul). Die Analysen erstreckten sich auf die Themenbereiche

- Standard-KWK: Stromerzeugung und Heizwärmeauskopplung (Vollast, Parametervariation, Optimierung, Teillastverhalten)
- Optionen: Prozesswärme (MCFC und SOFC), Turbinenintegration (bei Gasturbine Druckbetrieb) und in-situ-CO₂-Abtrennung (SOFC)
- Die Option Wasserstoff-Betrieb führt im Vergleich zum heutigen Erdgas-Status zu außerordentlichen Vorteilen bei der PEFC und stellt für die MCFC sogar ein Ausschlusskriterium dar (CO₂-Bedarf nicht gedeckt).

Als Haupt-Kriterien für die Bewertung der Technologien wurden erkannt und deshalb einer detaillierten vergleichenden Untersuchung unterzogen:

- Spezifische Anlagengewichte in kg/ kW (Stack, BOP, Sonstiges) und
- Netto-Anlagenwirkungsgrade, da diese das Anlagengewicht direkt beeinflussen (resultierend aus 8 Schritten von Strom- und Spannungseinbußen, energetischem Eigenbedarf und Verlusten).

In der Literatur werden als Ziele für die spezifischen Investkosten von Brennstoffzellensystemen beispielsweise 1.000 bis 1.250 (1.500) €/ kW angegeben. Berücksichtigt man, dass

- die Wettbewerbstechnologien sich ebenfalls weiterentwickeln und
- ein Vorteil zur Verdrängung der Wettbewerbstechnologien sichtbar sein muss,
- so müssen ca. 1.000 €/ kW als Ziel angesehen werden (Hypothese 1).

Die heutige Massenproduktion von Pkws zeigt, dass gewichtsspezifische Investkosten nicht beliebig gesenkt werden können. Für Europa ist der Mittelwert 12 €/ kg. Beim Gasmotor gilt etwa der 3-fache Wert. Dieser Wert von ca. 40 €/ kg wird hier auch für Brennstoffzellensysteme als sinnvoller Schätzwert für zukünftige Massenproduktion von Brennstoffzellen angesehen, wobei eine Unterschreitung dieses Wertes als nicht realisierbar angenommen wird, es sei denn besondere (heute nicht sichtbare) technische Umstände würden dies begründen (Hypothese 2).

Hierbei wird berücksichtigt, dass bei Brennstoffzellensystemen sowohl preiswerte als auch teure Materialien zum Einsatz kommen, und zwar beispielsweise bei der planaren SOFC Interkonnektormaterial von (zukünftig) ca. 5 bis 10 €/ kg und Kathodenmaterial von ca. 100 €/ kg. Ein weiteres Argument für Hypothese 2 sind die Kenndaten der PAFC. Zwar wurde die PAFC im EduaR&D-Projekt wegen ihrer als gering eingeschätzten Erfolgsaussichten nicht näher analysiert, bemerkenswert ist aber, dass die hohe Zahl der produzierten PAFC-Anlagen (nahe Massenproduktion) bereits zu den anvisierten niedrigen gewichtsspezifischen Investkosten von ca. 40 €/ kg geführt hatte.

Aus diesen Überlegungen resultieren als Ziel für das spezifische Anlagengewicht 25 kg/ kW.

Der heute erreichte Entwicklungsstand der Stacks und der BOP hat zu 3 Klassen von spezifischen Gewichten geführt, die sämtlich noch über dem Gewichtsziel von 25 kg/ kW liegen:

- ca. 200 kg/ kW: tubulare SOFC

- ca. 100 kg/ kW: PEFC, MCFC und Erste Pilotanlage planare SOFC
- ca. 100 kg/ kW: HT-PEFC/ Startannahme, da noch keine Anlage verfügbar (einfachere Anlage, Leistungsdichte vergleichbar zu PAFC)
- ca. 50 kg/ kW: für planare SOFC in einer zweiten Pilotanlage mittels gezielter möglicher Materialeinsparung (ohne weitere Entwicklung) unmittelbar realisierbar

Die noch erforderlichen Gewichtsreduktionen betragen somit (leicht gerundet):

- Faktor 2 bis 3 (planare SOFC)
- Faktor 4 (PEFC, MCFC) und
- Faktor 8 (tubulare SOFC).

Basierend auf der vorangegangenen Analyse hat die planare SOFC eine besonders gute Chance, das Ziel zu erreichen. Die negativen Erfahrungen bei den bereits länger entwickelten anderen Brennstoffzellensystemen führen zu folgender Empfehlung für die Weiterentwicklung:

- Fokussierung der Weiterentwicklung im Labor- und Technikumsmaßstab, bis das Zielgewicht 25 kg/ kW erreicht ist (Dauer voraussichtlich 10 Jahre) und
- Verzicht auf frühe groß angelegte Demoprojekte.

Die Abstände zwischen der heutigen und einer konkurrenzfähigen Technologie sind in allen Fällen noch sehr hoch. Allein durch Serienfertigung (ohne Stack- und Systemweiterentwicklung) und allein mit der Hoffnung auf „Lernkurventrends“ wird das Kostenziel nicht in akzeptablen Zeiträumen und nicht mit akzeptablem Kapitaleinsatz realisiert werden können.

Schließlich wurden für eine vergleichende grundsätzliche Systembetrachtung – auch durch Einbeziehung der Vergangenheit – einheitlich strukturierte Brennstoffzellen-Entwicklungsdiagramme („Road Maps“) mit allgemein gültigen Zeitachsen erstellt. Es zeigte sich das bemerkenswerte Phänomen, dass in allen Fällen die technischen Ideen/ Probleme/ Lösungen grundsätzlich gleichen Phasen zugeordnet werden können:

- Ertüchtigung des jeweiligen elektrochemischen Prozesses an sich
- Fortschreiten in einer Technologischen Sackgasse
- Neuausrichtung/ Entwicklungssprung
- Weiterentwicklung und allmähliche Ausrichtung auf Zukunftsoptionen und schließlich
- verborgen in der Zukunft: Erfolg oder Misserfolg des jeweiligen Brennstoffzellensystems

3.5.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Th. Grube	5398 th.grube@fz-juelich.de	Antriebssimulation, Verfahrens- und Systemanalyse
Dr. J. Werhahn (bis 2008)		Massenspezifische Kostenanalyse, Systemanalyse

3.5.4 Wichtige Veröffentlichungen

Wichtige Veröffentlichungen

Werhahn, J.; Grube, Th.; Stolten, D.

Mass-Specific Cost Calculations for Fuel Cell Systems: A New Way to Predict System Costs

Poster, Fuel Cell Seminar 2007, San Antonio, USA: 15.10.2007 – 19.10.2007

Die Senkung der Kosten ist noch immer eine der größten Herausforderungen der Brennstoffzellentechnologie bei der Erschließung neuer, marktgerechter Anwendungen. Der detaillierte Kenntnis der Kostenstrukturen und Kostentreiber solcher Systeme kommt daher eine entscheidende Bedeutung zu. Vor diesem Hintergrund besteht ein erheblicher Bedarf an Kostenmodellen, die ohne eine konstruktive Auslegung konkreter Systeme – einschließlich der Fertigungsabläufe – auskommen, dabei aber gleichzeitig eine Genauigkeit erreichen, die einfachen, kennzahlbasierten Verfahren auf hohem Aggregationsniveau deutlich überlegen sind. Eine in diesem Zusammenhang entwickelte Methode der modifizierten massenspezifischen Kostenprognose ermittelt die Kostenverteilung der Komponenten und des Gesamtsystems und bezieht auch die Abhängigkeit von der Ausbringungsmenge ein. Basis der Analyse sind Erfahrungswerte der massenspezifischen Kosten von Systemkomponenten und deren Überführung in konkrete Verteilungsfunktionen, die eine detaillierte Fehleranalyse sowie eine bessere statistische Eingrenzung der Ergebnisse erlaubt. Das Poster stellt die Methode vor und setzt sie in Bezug zu anderen Verfahren der Kostenprognose von Systemen mit Brennstoffzellen.

Grube, Th.; Pastowski, A.

Strategien des kostenoptimierten Aufbaus einer Wasserstoff-Infrastruktur in Nordrhein-Westfalen

2. Aachener Kongress, Dezentrale Infrastruktur, Wasser – Energie – Abfall, 28. und 29. Oktober 2008

Die Vision einer klimafreundlichen zukünftigen energetischen Nutzung von Wasserstoff ist untrennbar mit der Erzeugung auf der Basis von regenerativer Energie verknüpft. Allerdings kann für einen Übergangszeitraum der Rückgriff auf anderweitig in Industrieprozessen erzeugten Wasserstoff sinnvoll sein. Dies gilt insbesondere dann, wenn für diesen Wasserstoff ansonsten keine ausreichenden Nutzungen zur Verfügung stehen. Da Wasserstoff bereits zu vielfältigen Zwecken erzeugt und verwendet wird, bietet es sich für eine zukünftige stationäre und mobile energetische Nutzung an, hinsichtlich Erzeugung, Verteilung und Nutzung an vorhandene Infrastrukturen anzuknüpfen, da dies die Erschließung von Synergien ermöglicht und damit den Aufbau einer frühen Infrastruktur für die energetische Nutzung zu geringeren Kosten ermöglicht. In NRW liegt mit dem Rhein-Ruhr-Raum nicht nur ein Ballungsraum, der sich für Standorte energetischer Pioniernutzungen von Wasserstoff anbietet. Vielmehr sind in diesem Raum auch Industrien konzentriert, die Wasserstoff erzeugen und nutzen und hierzu bereits über die nötigen Infrastrukturen verfügen. Die hier vorgestellte Studie im Auftrag des Landes NRW verknüpft die Erhebung der diesbezüglichen H₂-Mengen mit der Modellierung des Aufbaus einer H₂-Infrastruktur in NRW und stellt dabei die besondere Ausgangssituation von NRW heraus.

Grube, Th.; Höhle B.; Menzer, R.

Assessment of the Application of Fuel Cell APUs and Starter-Generators to Reduce Automobile Fuel Consumption

FUEL CELLS 07 (2007) No. 2, p. 128-134

Antriebsunabhängige elektrische Leistung kann in unterschiedlichen mobilen Anwendungen emissionsarm und mit guten Wirkungsgraden durch den Einsatz von Auxiliary Power Units (APUs) auf Basis von Brennstoffzellen bereitgestellt werden. Die Nachfrage hiernach steigt in dem Maße, wie Komfort- und Sicherheitsfunktionen sowie Steuer- und Kontrollaufgaben zunehmend elektrisch realisiert werden müssen. APUs versprechen außerdem geringe Emissionen bei einem besseren Wirkungsgrad wenn sie in Lkw zur Bordstromversorgung eingesetzt werden. Mittels Vergleich zu konventionellen Stromerzeugungstechnologien werden Vor- und Nachteile von Brennstoffzellen-APUs bei deren Einsatz im Pkw auf Basis der dynamischen Antriebssimulation untersucht.

3.6 Querschnittsthema Analytik

3.6.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Im Bereich des Physikochemischen Brennstoffzellenlabors werden analytische Methoden zur in-situ- und/oder orts aufgelösten Analyse von Strukturen und Effekten entwickelt und genutzt. Dabei werden grundlegende Struktur/Wirkungsbeziehungen komplexer Vorgänge in Brennstoffzellen und Reaktoren ermittelt und zu deren Verbesserung herangezogen. Darüber hinaus werden physikalische Eigenschaften von Zellkomponenten ermittelt, die zur Kontrolle und Bestimmung mechanischer und thermodynamischer Tauglichkeitsvoraussetzungen für den Einsatz in Brennstoffzellen dienen. Die im Brennstoffzellenlabor zur Anwendung gebrachten Methoden zielen auf die Bereiche:

- Bildgebende Analysemethoden
- Orts aufgelöste Analysemethoden
- Physikalische Analysemethoden

3.6.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.6.2.1 Bildgebende Analysemethoden

Im Berichtszeitraum wurden diverse Geräte zur bildgebenden Analyse, auch unter Zuhilfenahme der Expertise des IEF-2 auf dem Gebiet der Mikroanalytik, hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit für die Entwicklung von Niedertemperatur-Brennstoffzellen (DMFC und HT-PEFC) bewertet, ausgewählt und beschafft. Zentrales Gerät ist dabei ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) mit angeschlossener energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX). Während der Evaluation der Leistungsfähigkeit der Geräte konnten bereits einige interessante Ergebnisse erzielt werden. So zeigte sich z.B. in mit EDX erzeugten Elementverteilungsbildern einer im Scooter-Betrieb über 50 h im dynamischen Betrieb gealterten MEA (Abb. 100) Ruthenium auch auf der Kathodenseite.

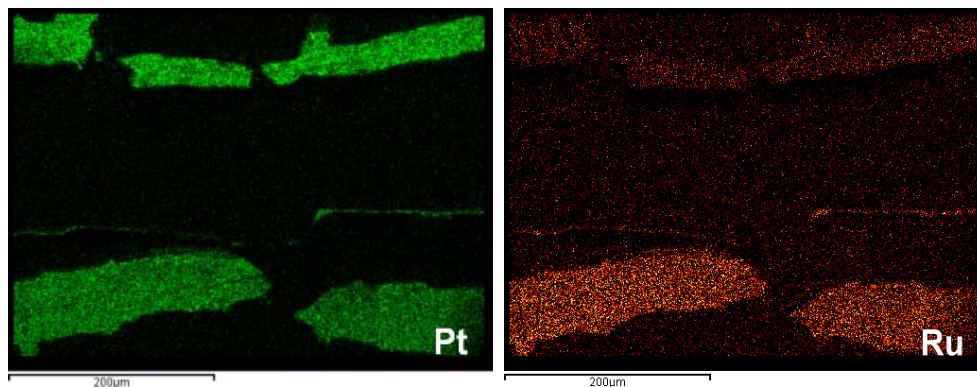


Abb. 100: EDX-Elementverteilungsbild für Platin (links) und für Ruthenium (rechts) einer im Scooter-Betrieb gealterten DMFC-MEA

Eine Quantifizierung des Rutheniumgehalts auf der Kathodenseite, wiederum mittels EDX gemessen, betrug 0,88 Massen-% bzw. 0,14 Atom-%. Diese Werte liegen zwar in der Nähe des Detektionslimits des EDX und sollten somit durch eine andere Analysemethode (z.B. in Zusammenarbeit mit dem ZCH) verifiziert werden, belegen aber eindeutig eine Wanderung des Rutheniums von der Anoden- zur Kathodenseite.

Abb. 101 zeigt die dazugehörige REM-Aufnahme des Querschliffs im Rückstreuelektronenmodus. Der Querschliff wurde über einen konventionellen Schleif- und Polierprozess nach vorheriger Kalteinbettung in Epoxydharz erstellt. Hierbei sind an den Grenzflächen zwischen Membran und Katalysatorschicht Risse zu beobachten. Es stellt sich somit zu allererst die Frage, inwieweit es sich bei diesen Rissen um Artefakte der Präparation handelt, diese fertigungsbedingt bereits im Ausgangszustand vorlagen oder während des Betriebs generiert wurden. Aufgrund möglichen Quellens der Nafionmembran während des Schleif- und Polierprozesses und anschließender Schrumpfung während des Trocknens können diese Risse während der Präparation eingebracht worden sein. Fakt ist jedoch, dass die Grenzflächenhaftung an den Stellen wo die Risse auftreten zuvor schon geschwächt sein musste um diese Risse dann bei der Präparation überhaupt generieren zu können.

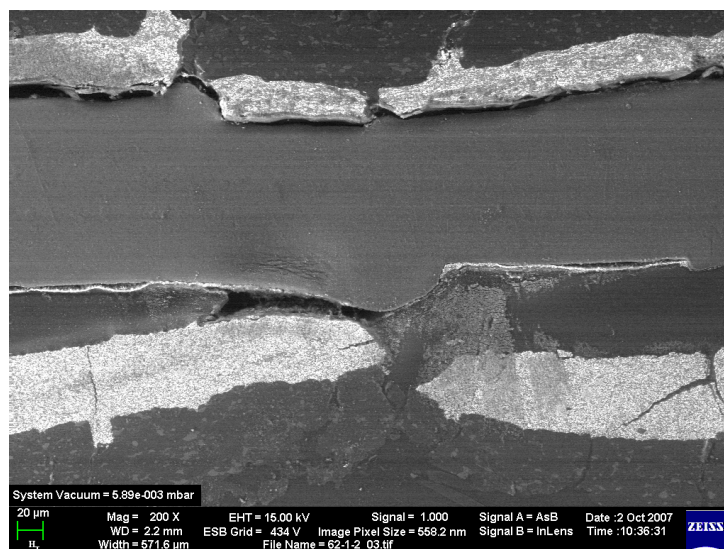


Abb. 101: REM-Aufnahme eines Querschliffs einer im Scooter-Betrieb gealterten DMFC-MEA im Rückstreuelektronenmodus

Abb. 102 zeigt eine REM-Aufnahme eines mittels Ionenstrahl-Präparation hergestellten Querschliffs einer Katalysatorschicht für die DMFC. Mit dieser innovativen Präparationstechnik lassen sich spiegelblanke Querschliffe von heterogenen Schichtsystemen jeglicher Rauigkeit und Porosität oder stark unterschiedlicher Härte der Materialien erstellen. Hierbei ist es nicht notwendig die Probe zuvor in Epoxydharz einzubetten, so dass die Porosität der Katalysatorschicht deutlicher hervortritt als bei einem herkömmlichen Querschliff. Weiterhin ist zu erkennen, dass der niedrigenergetische Ar-Ionenstrahl nahezu keine Schädigung des Materials zur Folge hat.

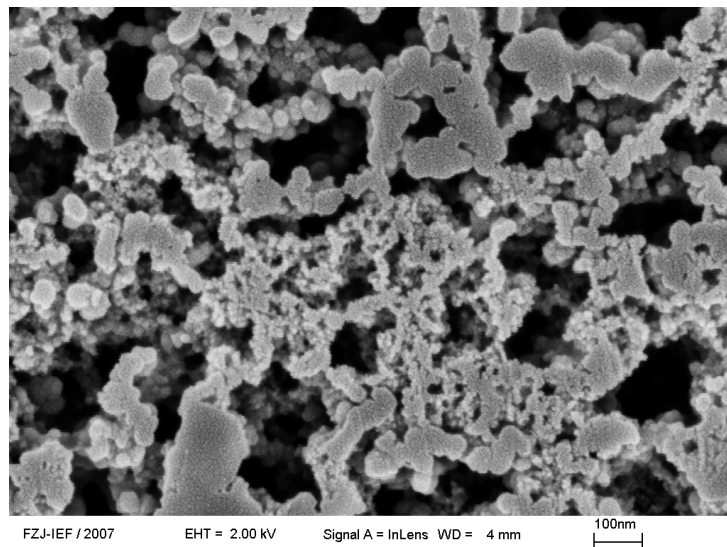


Abb. 102: REM-Aufnahme eines mittels Ionenstrahl-Präparation hergestellten Querschliffs einer rußgeträgerten Katalysatorschicht für die DMFC

Weiterhin dokumentiert diese Aufnahme das herausragende Hochauflösevermögen des Gewählten REM der Firma Zeiss was auch in Abb. 103 noch einmal anhand von Aufsichten auf eine rußgeträgerte Katalysatorschicht eindrucksvoll verdeutlicht wird. Sowohl im Sekundärelektronenmodus, welcher die Morphologie der Schicht abbildet, als auch im Rückstreuelektronenmodus zur Abbildung des Materialkontrastes sind die nur wenige Nanometer messenden Katalysatorpartikel bzw. Agglomerationen dieser Katalysatorpartikel klar zu erkennen.

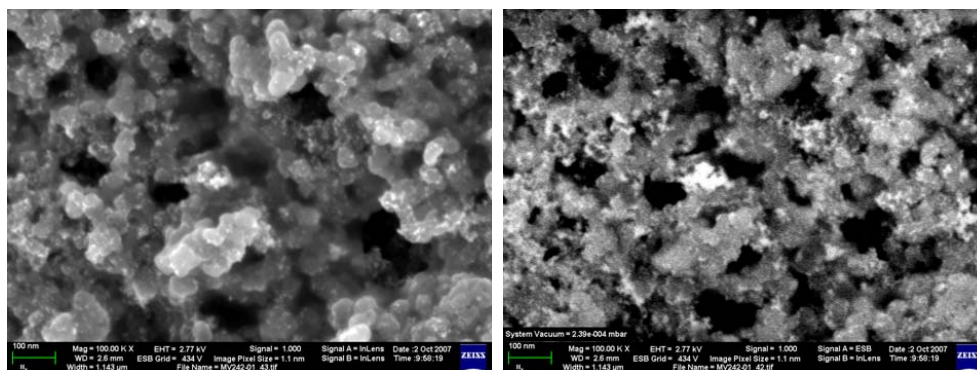


Abb. 103: REM-Aufnahmen einer rußgeträgerten Katalysatorschicht für die DMFC; Aufsicht der Morphologie im Sekundärelektronenmodus (links); Aufsicht des Materialkontrastes im Rückstreuelektronenmodus (rechts)

Mit der Anschaffung der REM/EDX-Einheit und den angesprochenen Präparationsgeräten wurde die Grundlage geschaffen Strukturänderungen von Niedertemperatur- Brennstoffzellenkomponenten z.B. durch Alterung mit sehr hoher Ortsauflösung zu visualisieren, was in Zukunft einen wichtigen Beitrag zur Steigerung der Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen liefern wird.

3.6.2.2 Ortsaufgelöste Analysemethoden

Stromverteilungsmessungen mit segmentierten Zellen:

In enger Kooperation mit ISEA / RWTH Aachen wurde die Messvorrichtung zur Verteilung des Stromes, der Temperatur und der Impedanz über die aktive Zellfläche von Direktmethanolbrennstoffzellen weiterentwickelt. Die Medienflüsse sind nun automatisch steuerbar und die Geometrie der Strömungsverteilerplatten ist stärker an die Strömungsgeometrie der Stackzellen angepasst. Abb. 104 zeigt zwei neu entwickelte Testzellen mit den zugehörigen Platinen zur Stromsegmentierung. Beide Testzellen sind für eine geometrische Elektrodenfläche von ca. 18 cm² ausgelegt. Testzelle (links) verfügt über Strömungsverteilerplatten mit einer für beide Elektroden gleichen Doppelmäandergeometrie (Abb. 104, links, oben). Die beiden Mäanderkanäle erlauben eine separate, asymmetrische Medienversorgung. Der Strom wird über eine Platine mit 28 vergoldeten Segmentkontakten abgeleitet (Abb. 104a, unten). Testzelle (rechts) weist eine Mäanderstruktur auf der Anodenseite und eine Kanalstruktur auf der Kathodenseite auf, wie sie auch bei den DMFC-Stackzellen verwendet wird (Abb. 104, rechts, oben). Die Stromableitung erfolgt über eine Platine mit 25 Segmenten (Abb. 104, rechts, unten).

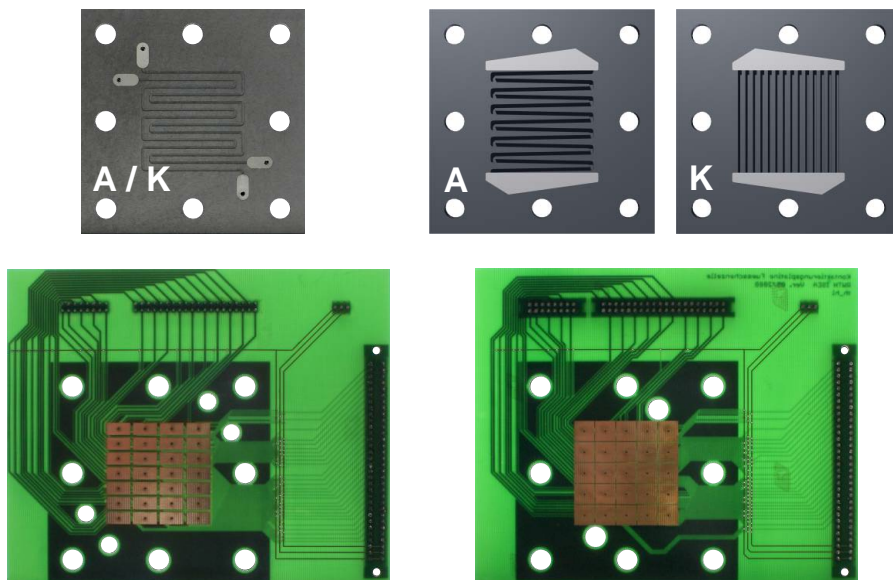


Abb. 104: Strömungsverteilerplatten (oben) und Adapterplatinen (unten) für Stromverteilungsmessungen mit neu entwickelten Testzellen

Ein Vorteil der Doppelmäandergeometrie gegenüber der bislang verwendeten Füßengeometrie liegt in der gleichmäßigeren Stromverteilung über die Elektrodenfläche. Abb. 105links zeigt die Stromverteilung mit einer Doppelmäanderzelle bei typischen Betriebsbedingungen. Das Verhältnis des jeweils höchsten zum niedrigsten Segmentstrom liegt bei 1.4. Der Vergleichswert für die Füßenzelle liegt dagegen bei ≥ 1.7 . Erst bei Reduzierung der Medienströme kommt es zu einer inhomogenen Stromverteilung. Halbiert man zum Beispiel den Luftstrom, kommt es am Luftausgang zu einer Sauerstoffverarmung und einem Abfall des lokalen Stroms (Abb. 105, rechts).

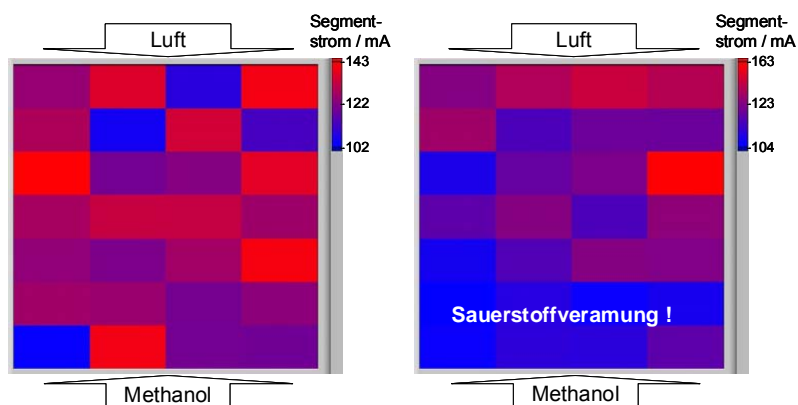


Abb. 105: Stromverteilung mit einer Doppelmäanderzelle; $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 200\text{ mA/cm}^2$;
 $\lambda_{\text{MeOH}} = \lambda_{\text{air}} = 4$ (links), $\lambda_{\text{MeOH}} = 4$, $\lambda_{\text{air}} = 2$ (rechts)

b. Magnetotomographie:

Eine zentrale Frage bei dem Verfahren der Magnetotomographie ist die Eindeutigkeit der Bestimmung der zugrunde liegenden Stromdichte durch das gemessene Magnetfeld. Allgemein ist das nicht der Fall, da es Stromverteilungen gibt, die kein äußeres Magnetfeld erzeugen (z.B. Ringkernspule). Für eine Brennstoffzelle konnte die Eindeutigkeit nun gezeigt werden, wenn ein senkrechter Stromfluss durch die MEA angenommen wird. Dieser Beweis konnte dann auf Brennstoffzellenstacks erweitert werden (Abb. 106).

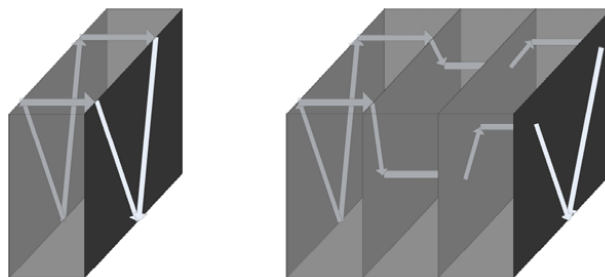


Abb. 106: Angenommener Stromfluss in einer Einzelzelle (links) und im Stack (rechts)

Der Eindeutigkeitsbeweis wurde zu einem konstruktiven Algorithmus erweitert, indem im Magnetfeld die Anteile identifiziert werden, die von Strömen in Endplatten und MEA erzeugt werden. Durch Ausnutzen von Sprungbeziehungen kann dann durch Grenzwertbildung in der Annäherung an die Endplatten auf die Stromverteilung in der MEA geschlossen werden.

3.6.2.3 Physikalische Analysenmethoden

Die in diesem Abschnitt behandelten Methoden können grob in zwei verschiedene Bereiche aufgeteilt werden:

- Alterung
- Materialcharakterisierung

Für den Bereich ‚Alterung‘ werden hauptsächlich eine Klimakammer der Fa. Weiss Umwelttechnik und ein Umweltsimulationsschrank der Firma Binder eingesetzt. Ersteres Gerät (Abb. 107) ist derzeit in der Anlieferung und im Aufbau. Zweiteres wurde erfolgreich auf die geforderten Spezifikationen geprüft, ohne thermische Last werden die angegebenen Aufheiz- und Abkühlzeiten zu den Maximaltemperaturen $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+180\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 180 respektive 90 Minuten ohne Überspringen erreicht.



Abb. 107: Klimakammer WK3-600/40 der Firma Weiss Umwelttechnik GmbH

Für den Bereich Materialcharakterisierung liegen derzeit erst Ergebnisse für die Photonen-Kreuz-Korrelations-Spektroskopie vor. Hiermit konnte gezeigt werden, dass Nafion®-Ionomerlösungen mit höheren Ionomerkonzentrationen eine geringere Neigung zur Agglomeration zeigen und eine ebenso bessere Langzeitstabilität aufweisen, wie in Abb. 108 gezeigt ist. Dies ist relevant für die DMFC-Fertigung, da eine bessere Lösungsstabilität größere Ansätze und somit auch eine kostengünstigere Fertigung erlauben.

Die anderen Geräte und Aufbauten wie eine Zugprüfmaschine zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften, die Thermoanalytik oder die quecksilberfreie Standardporosimetrie sind derzeit im Aufbau oder in der Testphase. Mit ersten Ergebnissen kann in naher Zukunft gerechnet werden.

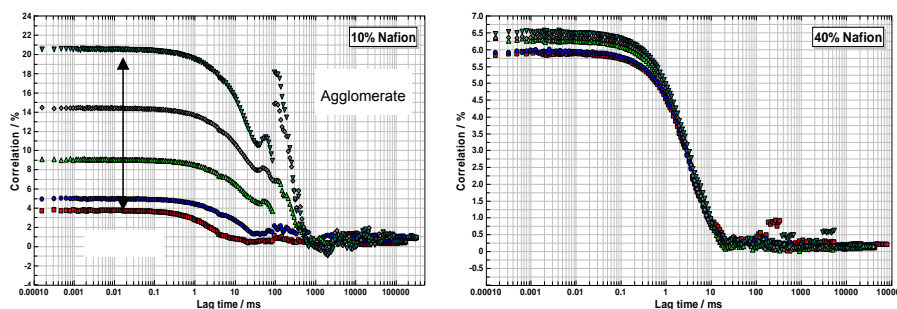


Abb. 108: Verbesserte Nafion®-Ionomerlösungseigenschaften bei erhöhten Ionomerkonzentrationen bezüglich Agglomeration und Stabilität ermittelt mit Photonen-Kreuz-Korrelations-Spektroskopie

3.6.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. Dr. D. Stolten	3085 d.stolten@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Brennstoffzellen Labor (i.PU)
Dr. H. Echsler	8710 h.echsler@fz-juelich.de	Bildgebende Analysemethoden
K. Klafki	4832 k.klafki@fz-juelich.de	Konventionelle Probenpräparation
A. Schröder	1579 a.schroeder@fz-juelich.de	Untersuchung der Medien- und Stromverteilung in der DMFC mit elektrochemischen, neutronenradiographischen und röntgenbasierten Methoden
W. Sträter	3077 w.straeter@fz-juelich.de	Standardporosimetrie
Dr. J. Wackerl	6228 j.wackerl@fz-juelich.de	Physikalische Analysemethoden
M. Wannert	5590 m.wannert@fz-juelich.de	Entwicklung mathematischer Verfahren für die Magnetotomographie, Rekonstruktion von Stromdichteverteilungen anhand 2- und 3-D Modellen und Einzelzellen
Dr. K. Wippermann	2572 k.wippermann@fz-juelich.de	Aufklärung physikalischer und chemischer Alterungsmechanismen, ortsaufgelöste Messungen

3.6.4 Wichtige Veröffentlichungen

Wichtige Veröffentlichungen

Kulikovsky, A.A.; Schmitz, H.; Wippermann, K.

Direct methanol hydrogen fuel cell

Electrochemical and Solid-State Letters 10, 8 (2007) B126-B129

We report a regime of DMFC operation. At low air flow rate, the cell splits into three domains. Close to the inlet of the oxygen channel, the cell generates current in a "normal" DMFC mode (galvanic domain). Close to the outlet of the oxygen channel, the cell consumes current to produce hydrogen on the anode side (electrolytic domain). If the rate of hydrogen production is high, H₂ permeates toward the galvanic domain and contributes to proton production there. In other words, between GD and ED a domain which operates as a hydrogen cell arises. In our experiments direct methanol-hydrogen fuel cells exhibited performance comparable to DMFCs at half the air flow rate. The contribution of hydrogen oxidation to cell performance is supported by the analysis of the cell polarization curves. The "high" and "low-voltage" curves are separated by a gap on the order of 100–200 mV. No other mechanism could explain such a dramatic difference. The peak in local current at the interface between the galvanic and electrolytic domains is another argument in favor of the mechanism of hydrogen oxidation.

Kulikovsky, A.A.

Direct methanol-hydrogen fuel cell: The mechanism of functioning

Electrochem. Comm., 10 (2008) 1415 - 1418

At low air flow rate the active area of a direct methanol fuel cell splits up into galvanic and electrolytic domains: the first one generates current, while the second consumes it to convert methanol to hydrogen. Recent experiments (A.A. Kulikovsky, H. Schmitz, K. Wippermann. *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) B126) suggest that hydrogen can permeate towards the galvanic domain and contribute to current production there. Here we perform analysis of potential distribution in a cell. The analysis shows that between galvanic and electrolytic domains forms the transition region, which can operate as a hydrogen cell. This confirms the conjecture made in the cited paper.

Kulikovsky, A.A.; Schmitz, H.; Wippermann, K.; Mergel, J.; Fricke, B.*; Sanders, T.*; Sauer, D.U.*

Bifunctional activation of a direct methanol fuel cell

J. Power Sources 173 (2007) 420–423

Measurements of local current distribution in a cell with straight channels and segmented electrodes reveal the following effect. The decrease in air flow rate below a critical value turns part of the DMFC into electrolysis mode. Restoring then normal (super-critical) air flow rate returns the electrolytic domain to galvanic mode with increased galvanic performance. This bifunctional activation is presumably attributed to cleaning of the Pt surface on the cathode side from oxides and to increase in the number of electrochemically active sites on the anode side. Periodical lowering of air flow rate below the critical value thus recovers cell performance. This method of

performance recovery does not require an external power source; at the time of activation galvanic domain plays the role of the power supply.

Sauer, D.U.*; Sanders, T.*; Fricke, B.*; Baumhöfer, T.*; Wippermann, K.; Kulikovskiy, A.A.; Schmitz, H.; Mergel, J.

Measurement of the current distribution in a direct methanol fuel cell - Confirmation of parallel galvanic and electrolytic operation within one cell

J. Power Sources 176 (2008) 477–483

A measurement system has been developed which allows a precise measurement of the current distribution in linear and square-shaped fuel cells. The feature of the measurement technique is that it is non-reactive with regard to the current distribution. This has been achieved by counterbalancing the voltage drop along the measurement shunt with a constant voltage source and an operational amplifier. Using the new measurement technique and a specially designed single channel direct methanol fuel cell, the bifunctional regime of DMFC operation was directly observed for the first time. In this regime, part of the cell works as a normal fuel cell and the remaining part operates as electrolyser. The onset of this regime depends on the air flow rate. At low flow rates, the electrolysis process is very severe. Beside the single channel, a conventional square shaped cell was segmented into 25 elements and the current distribution was measured as well. Critical areas in the cell with reduced current production can be identified easily. The new measurement system allows precise measurements of current distributions in hydrogen and direct methanol fuel cells. Based on this technique, the important results have been obtained already during the first measurements. This technology could provide a significant support for further developments and improvements of fuel cells.

Hauer, K.-H.*; Potthast, R.*; Wannert, M.

Algorithms for magnetic tomography—on the role of a priori knowledge and constraints

Inverse Problems, 24 (2008)

Die Magnetotomographie befasst sich mit der Rekonstruktion der Ströme innerhalb der Brennstoffzelle aus dem äußeren Magnetfeld. In diesem Paper werden einige Projektionsmethoden in Kombination mit der Tikhonov-Regularisierung zur Stabilisierung der Lösung der Biot-Savart-Integralgleichung $\mathbf{W}_j = \mathbf{H}$ untersucht. Im Einzelnen wird der Einfluss von a priori Wissen, zum Beispiel Divergenzfreiheit oder Einbeziehung des vollen Randwertproblems bei der Wahl der Projektionsräume, betrachtet. Diese Rekonstruktionsschemata werden verglichen und die Schlechtgestelltheit jedes einzelnen Algorithmus wird anhand der Singulärwerte der entsprechenden Operatoren analysiert, sowohl bei Beachtung von a priori Wissen als auch bei Veränderung des geometrischen Settings. Zusätzlich werden Stabilitätskonstanten für die Brennstoffzellenanwendung numerisch berechnet.

3.7 Querschnittsthema Qualitätsmanagement

3.7.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Um ein hohes Maß an Entwicklungs-, Herstellungs- und Charakterisierungsqualität zu gewährleisten, werden qualitätssichernde Maßnahmen als integrativer Bestandteil der Arbeitsabläufe verstanden und immer häufiger eingesetzt.

Das wichtigste Ziel der Einführung eines Qualitätssicherungssystems (QSS) im Bereich Einzelzellmessungen SOFC ist ein hohes Niveau der Konsistenz, Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit der Messergebnisse zu erreichen. Nicht nur für die eigene Forschung und Entwicklung sondern ebenfalls für industrielle Partner (wo wichtige wirtschaftliche Entscheidungen getroffen werden müssen) sind zuverlässige Ergebnisse und Daten unumgänglich.

Durch die Einführung eines QSS werden gleichzeitig Kosten- und Zeiteinsparungen erreicht, wodurch der hohe Durchsatz an Einzelzellmessungen gewährleistet werden kann. Daneben sind die Testbedingungen so festgelegt, dass ein Vergleich zwischen verschiedenen Proben ermöglicht wird. In der Praxis fehlt noch die Einstimmigkeit über die Testsysteme und die experimentelle Bedingungen zwischen externen Laboren. Dadurch ist ein Vergleich zwischen den Ergebnissen aus verschiedenen Laboren schwierig. Das bedeutet, dass nicht nur in unseren Laboren die Einführung eines QSS sehr wichtig ist, aber noch wichtiger die externen Partner davon zu überzeugen das ein QSS im Bereich Einzelzellmessungen unumgänglich ist.

3.7.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.7.2.1 Aufbau eines Qualitätsmanagementsystems für die Brennstoffzellen-Fertigungstechnik

Aufbauend auf einer am IEF-3 durchgeführten Masterarbeit mit dem Thema „Prozessorientiertes Qualitätsmanagement bei der Herstellung von Brennstoffzellen“ wurde ein detailliertes Konzept zum Thema Qualitätssicherung in der Fertigungstechnik erarbeitet. Ein erster Schritt bestand in der Abbildung des derzeitigen Fertigungsprozesses für MEAs (Membran-Elektroden-Einheiten), Stackkomponenten und Stacks für die DMFC. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern wurde die Produktionsstruktur in drei Kernbereiche unterteilt:

- Wareneingang
- MEA-Herstellung
- Stack-Produktion

Der Wareneingang erfasst die eingehenden Materialien sowohl im Bereich MEA-Herstellung als auch in der Stack-Produktion.

Die Produktionsabläufe in den Kernbereichen MEA-Herstellung und Stack-Produktion lassen sich in sieben Gruppen untergliedern:

- Beschichtung (10er)
- Membran Vorbehandlung (20er)
- Rahmen herstellen (30er)
- Assemblierung (40er)

- Grafit Bearbeitung (50er)
- Stack Assemblierung (60er)
- Stack Demontage (70er)

Um die Prozessstruktur dem Betrachter leichter zugänglich zu machen, wurden die derzeitigen Fertigungsprozesse in grafischer Form aufgearbeitet. In Abb. 109 ist als Beispiel der Prozess der Beschichtung dargestellt.

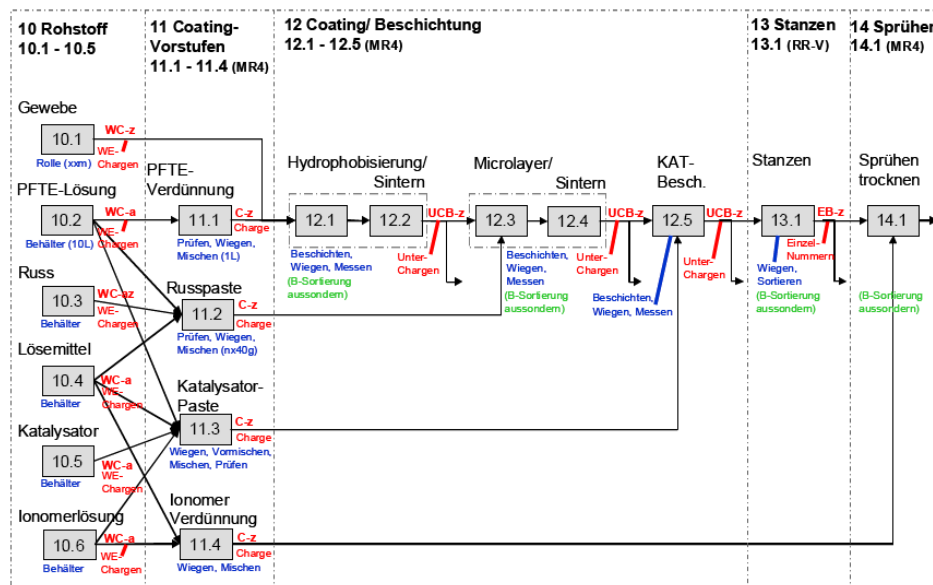


Abb. 109: Der Beschichtungsprozess (10er) in der MEA-Herstellung

Nach dieser Studie zum gegenwärtigen Status der Fertigung wurde ein Konzept für eine zukünftige Dateninfrastruktur im Fertigungsbereich erarbeitet. Die derzeitige dezentrale Datenablage und Datenverwaltung wurde als großer Schwachpunkt für eine reproduzierbare und durchgängige nachvollziehbare DMFC-Fertigung identifiziert.

Um eine zentrale und stets aktuelle Datenerfassung zu erreichen ist es notwendig eine „papierlose Dokumentation“ mit einer zentralen Datenbank aufzubauen. In Abb. 110 ist eine möglich Dateninfrastruktur zu sehen.

Neben der computergestützten Dateneingabe an den einzelnen Stationen des Beschichtungsprozesses ist es ebenfalls möglich Daten direkt von den Maschinen einzulesen oder auf an den Halbzeugen angebrachten RFID-Chips abzuspeichern.

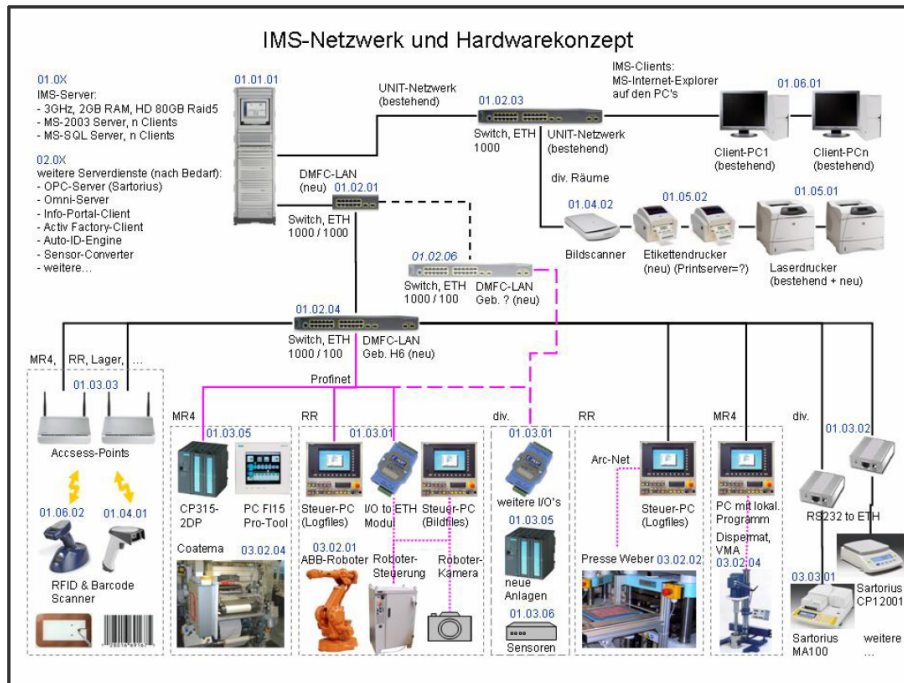


Abb. 110: Papierlose Dokumentation im Bereich DMFC-Fertigung

Die Implementierung eines solchen Systems gliedert sich in mehrere Phasen (Abb. 111). Die Strukturierung der Brennstoffzellenfertigung ist bereits abgeschlossen. Auf dieser Struktur baut die Datenbank und Dokumentverwaltung auf. Der Zeithorizont für die Realisierung eines solchen Projektes liegt bei ca. zwei Jahren.

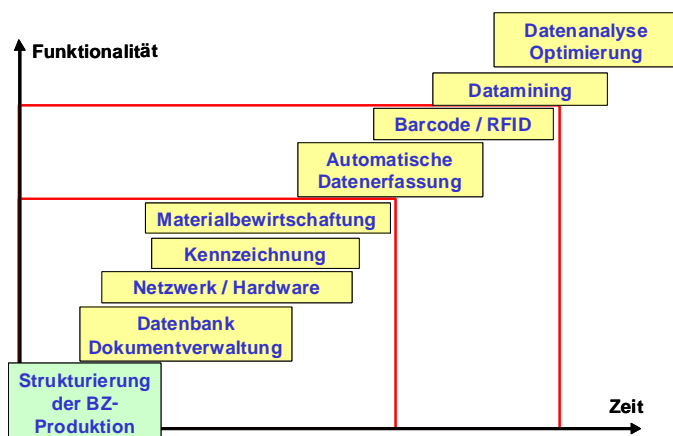


Abb. 111: Sukzessive Implementierung der Auto-ID-Technik

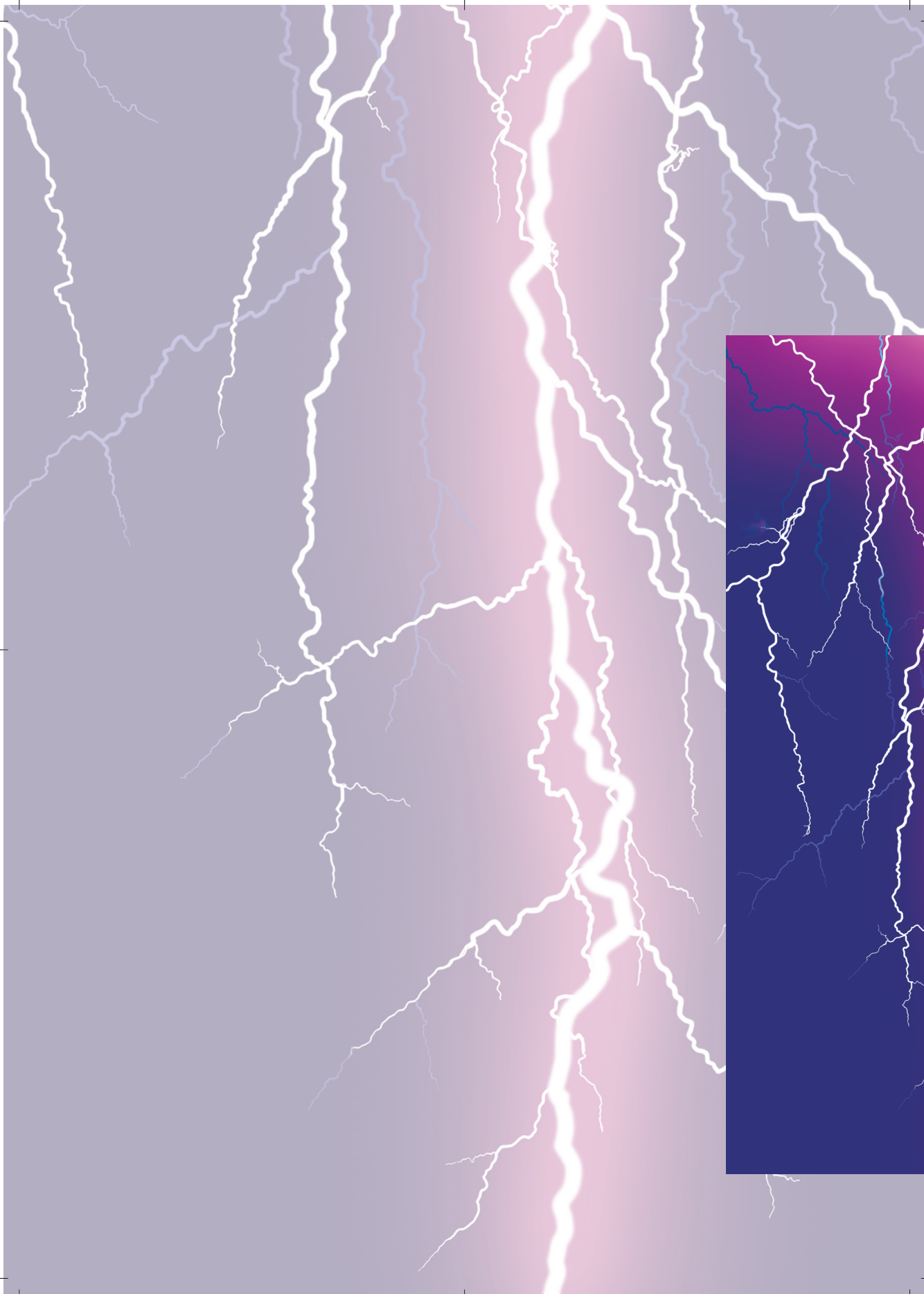
3.7.2.2 Einzelzellmessungen SOFC

Vor einigen Jahren hat das Forschungszentrum Jülich angefangen, ein Qualitätssicherungssystem im Bereich Einzelzellmessungen aufzubauen. Die ersten Schritte beinhalten die Überprüfung des Messsystems und die Optimierung der Versuchs- und Messbedingungen. Nur dann können die Ergebnisse der Einzelzellmessungen ein vorgegebenes Qualitätsniveau haben. Das bedeutet dann auch, dass der komplette Ablauf der Einzelzellmessungen letztendlich standardisiert und festgelegt ist. Dafür existieren die entsprechenden Dokumente wie z. B. Verfahrensanweisungen, Arbeitsanweisungen und Prüfanweisungen, alle in Anlehnung an die DIN EN ISO 9000 Norm. Aber mit diesen Vorgaben allein kann noch kein vorgegebenes Qualitätsniveau garantiert werden. Dies ist nur möglich, wenn die Eingangskontrolle der Zellen auch gewährleistet ist – oder anders gesagt, jede abgegebene Brennstoffzelle wird überprüft, wobei die Randbedingungen der Zellen vorher in dem Dokument „Zellspezifikationen“ festgelegt wurden.

Das wichtigste „Produkt“ im Bereich Einzelzellmessungen sind natürlich die Messergebnisse, welche in Berichten dargestellt sind. Solche Berichte kennzeichnen ein hohes Niveau der Uniformität und beinhalten alle relevante Information, welche für die richtige Interpretation benötigt werden. Nur dann wird ein schneller Vergleich zwischen den Messdaten ermöglicht.

3.7.3 Mitarbeiter und Tätigkeitfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Dr. M. Müller	1859 mar.mueller@fz-juelich.de	Allgemeines Qualitätsmanagement, Qualitätssicherung im Bereich DMFC
Dr. Vincent Haanappel	4656 v.haanappel@fz-juelich.de	Allgemeines Qualitätsmanagement, Qualitätssicherung im Bereich SOFC



4

Projekte

Ausgewählte FuE-Projekte

- RunPEM – Auf dem Weg zu einer DMFC mit homogener Medienverteilung
- Beiträge zur Steigerung der Zuverlässigkeit – Die SOFC im Dauertest
- Nutzung von Mineralölprodukten in Brennstoffzellen – Die Entschwefelung von Mitteldestillaten
- CO₂-freie Nutzung fossiler Energieträger – Verfahrensoptimierte Einbindung der CO₂-Abtrennung in den Kraftwerksprozess

4.1 RuNPEM – Auf dem Weg zu einer DMFC mit homogener Medienverteilung

4.1.1 Motivation

Bei realen Betriebsbedingungen eines DMFC-Stacks führt eine inhomogene Wasser- und Gasverteilung über die Zellfläche zu einer ungleichmäßigen Stromverteilung. Dieser Effekt mindert nicht nur die Stackleistung, sondern hat auch Auswirkungen auf die Langzeitstabilität der Einzelzellen und des Stacks. Die Kenntnis der Medien- und Stromverteilung ist essentiell, um die Betriebsbedingungen und die Stackkomponenten so zu modifizieren, dass eine möglichst homogene Medienverteilung und damit eine höhere Leistung und geringere Degradationsrate erzielt werden. Die eindeutige Korrelation zwischen der Medienverteilung und der Stromverteilung unter praxisnahen Bedingungen ist nur möglich, wenn beide Verteilungen gleichzeitig in operando gemessen werden.

4.1.2 Methodik

Eine Methode zur orts aufgelösten Strom-, Impedanz- und Temperaturverteilung wurde vom Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe (ISEA) der RWTH Aachen im Rahmen einer Kooperation entwickelt (s. auch 3.6.2.2). Die gleichzeitige Bestimmung der Medien- und Stromverteilung lässt sich mit dem Verfahren der in operando-Neutronenradiographie realisieren. Dabei wird die Direktmethanolbrennstoffzelle während der Stromverteilungsmessung mit Neutronen durchstrahlt. Die hinter der Testzelle austretende Neutronenstrahlung wird mit einem Szintillationsschirm in Licht umgewandelt, auf den CCD-Sensor einer Videokamera projiziert und mit Computersoftware ausgelesen. Man nutzt bei diesem Verfahren die besonders starke inkohärente Streuung der Neutronenstrahlung an Wasserstoffatomen und die geringe Streuung an Testzellmaterialien wie Al und C aus. Dies führt an Stellen, wo sich Wassertropfen in den Kanälen der Kathoden-Strömungsverteilerplatten bilden, zu einer starken Abschwächung der austretenden Neutronenstrahlung und zu einer Dunkelfärbung. Dagegen erscheinen Stellen, an denen die Entwicklung von Kohlendioxid an der Anode dominiert, deutlich heller. Weitere Verfahren zur Untersuchung der Bildung von Wassertropfen während des DMFC-Betriebs sind Synchrotron-Tomographie und -Radiographie. Bei diesen röntgenbasierten Methoden werden mit höherer lokaler Auflösung gezielt ausgewählte Bereiche in einer Brennstoffzelle unter Betriebsbedingungen untersucht.

4.1.3 Das ‚RuN-PEM‘-Projekt: Projektpartner und Arbeitsthemen

Die erforderlichen röntgen- und neutronenbasierten *in operando*-Untersuchungen an Direktmethanolbrennstoffzellen werden in Kombination mit orts aufgelösten Stromverteilungsmessungen am Helmholtzzentrum Berlin (HZB) im Rahmen des vom BMBF geförderten Netzwerks ‚RuN-PEM‘ (‘Röntgen- und Neutronenbasierte Untersuchungsmethoden für PEM-Brennstoffzellen’) von 2007 – 2010 durchgeführt (Förderkennzeichen: 03SF0324D). Die teilnehmenden Projektpartner und deren Hauptarbeitsthemen sind in Abb. 112 dargestellt.

Das Arbeitsthema des IEF-3 ist die Untersuchung der Medien- und Stromverteilung über die aktive Fläche einer Direktmethanol-Brennstoffzelle mit elektrochemischen, neutronenradiographischen und röntgenbasierten Methoden und wird als Promotionsarbeit von A. Schröder durchgeführt. Gemeinsam mit ISEA / RWTH Aachen und HZB / Berlin wird die elektroche-

mische Messapparatur einschließlich der Testzelle für die speziellen Anforderungen der Neutronenradiographie und der röntgenbasierten Messungen adaptiert und weiterentwickelt.

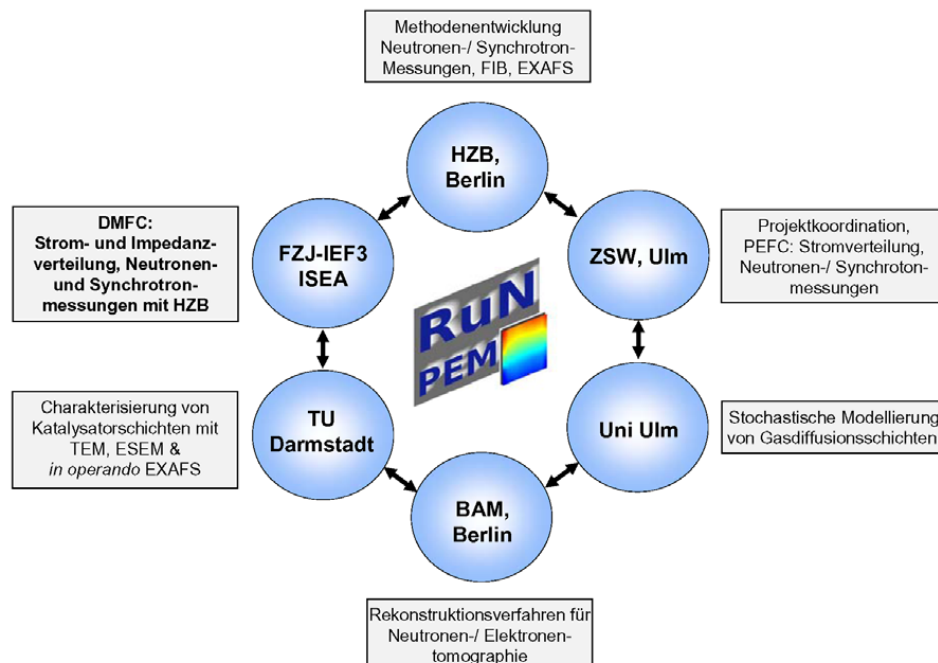


Abb. 112 Projektpartner und deren Hauptarbeitsthemen im 'RuN-PEM'-Projekt

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung des Einflusses von Betriebsparametern (Stromdichte, Temperatur, Durchflussraten, Methankonzentrationen) und Materialeigenschaften und -geometrien der MEAs und der Strömungsverteilerplatten auf lokale Änderungen im Wasserhaushalt der DMFC. Folgende Materialparameter werden dabei variiert:

- Art der Gasdiffusionsschicht (GDL), d.h. Kohlegewebe, Kohlevlies, Kohlepapier mit und ohne Micro Layer
- Hydrophobierung der GDL (z.B. mit PTFE)
- Art der Strömungsverteilerplatten (z.B. Graphit, expandierter Graphit)
- Design der Strömungsverteilerplatten (z.B. Füßchen-, Mäander-, Kanaldesign, Kanaltiefe & -breite, Kanal/Steg-Verhältnis, Zellfläche)

Das Hauptziel ist die Identifizierung günstiger Kennfelder und Materialparameter für eine möglichst homogene Medienverteilung in der DMFC.

4.1.4 Neutronenradiographie kombiniert mit orts aufgelösten Messmethoden

Im Jahr 2008 wurden an der Messanlage CONRAD (Cold Neutron Radiography and Tomography) des HZB in Berlin erste kombinierte Messungen der Neutronenradiographie

und der Stromverteilung an DMFC-Einzelzellen durchgeführt. Die dort verwendeten ‚kalten‘ Neutronen zeichnen sich durch eine erhöhte Wechselwirkung mit Materie und damit einen verbesserten Kontrast in der Bildgebung aus.

Abb. 113 zeigt ein Foto der verwendeten Apparatur in der CONRAD-Messkammer. Der vom Reaktor ausgesendete Neutronenstrahl fällt von der linken Seite kommend durch die Blende, trifft auf die Messzelle, wird dort je nach Wasser- und Gasverteilung in der Zelle lokal in unterschiedlicher Weise abgeschwächt und trifft dann rechts auf einen Detektor und eine CCD-Kamera. Auf die oben beschriebene Weise werden im zeitlichen Abstand von einigen Sekunden fortwährend Neutronenradiogramme erstellt, die später mit den gleichzeitig aufgenommenen Stromverteilungsbildern korreliert werden können.

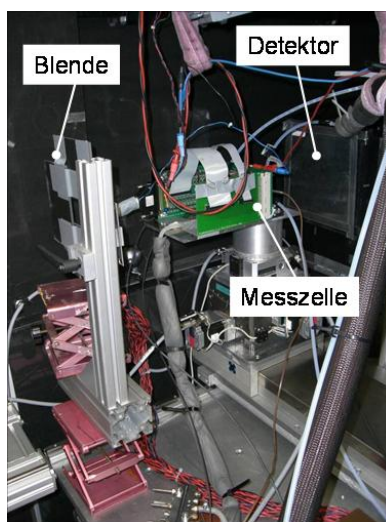


Abb. 113: Messaufbau für die Neutronenradiographie

Die Materialien und Dicken der Testzellkomponenten sind so gewählt, dass die Streuung der Neutronen minimiert wird. Die Endplatten der Testzelle werden zum Beispiel aus vergoldetem Aluminium statt aus Edelstahl hergestellt, da Aluminium den Neutronenstrahl um etwa den Faktor vier geringer abschwächt als Eisen. Wasserstoffhaltige Schichten der Testzelle, die im Strahlengang liegen, werden möglichst dünn gehalten. So beträgt die Dicke der zur Stromverteilungsmessung erforderlichen Adapterplatine nur 1 mm. Dennoch lässt sich eine geringfügige Streuung nicht ausschließen und erfordert daher die Anfertigung von normierten Radiogrammen. Dabei dient als Referenz das Neutronenradiogramm einer Testzelle mit vollständiger Methanolfüllung in den Anodenkanälen und wasserfreien Kathodenkanälen. Das normierte Radiogramm erhält man aus der Division des gemessenen Radiogramms durch das Referenzbild.

Abb. 114 zeigt den Vergleich eines Originalbildes (links) und des entsprechenden normierten Bildes (rechts) für eine Testzelle mit Füßchengeometrie bei Stromfluss. Die Kanäle in den Anoden- und Kathoden-Strömungsverteilerplatten sind entweder mit Wasser (Methanol) oder Gas gefüllt, zum Beispiel Luft auf der Kathodenseite und Kohlendioxid auf der Anodenseite.

Da sich bei Stromfluss in den Kathodenkanälen im unteren und mittleren Teil der Zelle Produktwasser ansammelt, erscheinen diese Zellbereiche aus den oben genannten Gründen teilweise dunkel. Dagegen reichert sich das an der Anode gebildete Kohlendioxid in den Anodenkanälen im oberen Teil der Zelle an, so dass diese Bereiche heller erscheinen. Im normierten Radiogramm (Abb. 114, rechts) sind die Hell-/Dunkelkontraste besonders gut zu erkennen und störende Einflüsse der Testzelle wie z.B. die kreisförmigen Klebepunkte der Temperatursensoren auf der Adapterplatine (Abb. 114, links) verschwinden.

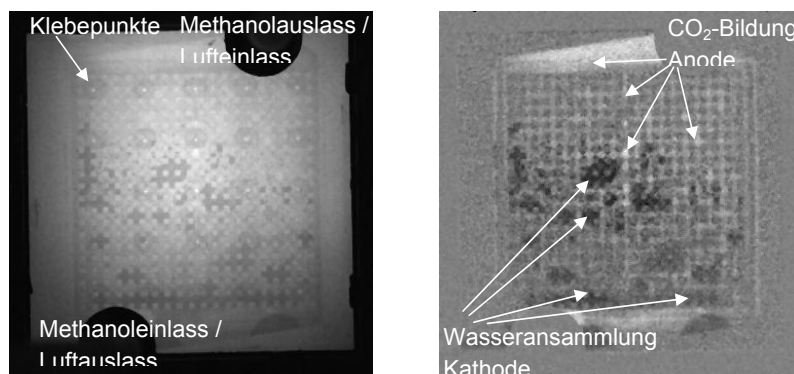


Abb. 114: Unbearbeitetes Neutronenradiogramm (links) und normiertes Neutronenradiogramm (rechts), Temperatur: 70 °C, Stromdichte: 300 mA cm⁻², $\lambda_{\text{Methanol}} = \lambda_{\text{Luft}} = 4$, Strömungsverteilerplatten: Füßchengeometrie

Ein Beispiel für die Korrelation der Wasserverteilung aus Neutronenradiogrammen mit der gleichzeitig gemessenen Stromverteilung ist in Abb. 115 dargestellt. Temporär kann der Wasseranfall in der Kathode so groß sein, dass es zu einem Flutungseffekt kommt und die Kathodenkanäle in einem großen Zellbereich mit Wasser gefüllt sind, wie das Neutronenradiogramm in Abb. 115 unten links zeigt. Dort kommt es zu einer Hemmung des Sauerstoffantransports und einer entsprechenden Verlangsamung der Sauerstoffreduktion am Kathodenkatalysator. Als Folge nimmt der Segmentstrom im unteren und mittleren Bereich der Zelle stark ab (Abb. 115, unten rechts). Da der Gesamtstrom konstant ist, nimmt umgekehrt der Segmentstrom im oberen Zellteil deutlich zu. Dieser Zellbereich wird also während der Flutung stärker belastet, was über einen längeren Zeitraum zu einer verstärkten Alterung führen kann. Die inhomogenere Stromverteilung während der Flutung wirkt sich aber auch kurzfristig auf die MEA-Leistung aus: Die Leistungsdichte der Zelle sinkt von 113 mW/cm² vor der Flutung (Abb. 115a oben) auf 78 mW/cm² während der Flutung (Abb. 115b unten) ab.

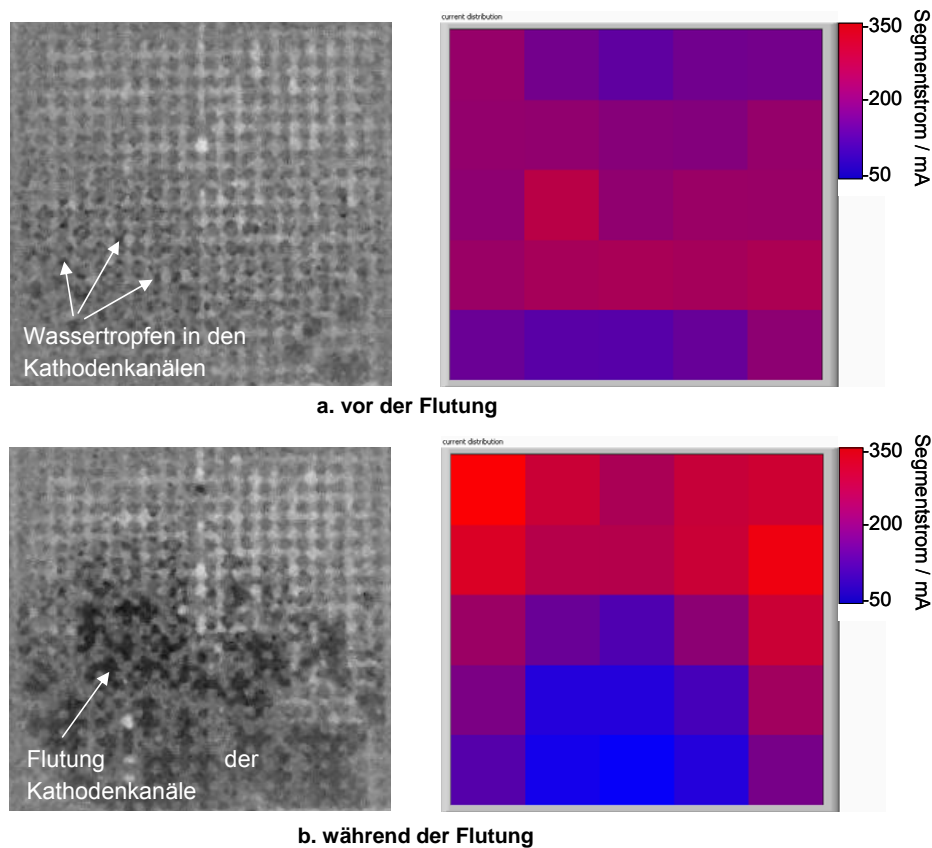


Abb. 115: (a) Zelle vor der Flutung, (b) Zelle während der Flutung (links): normierte Neutronenradiogramme, (rechts): Stromverteilungen; Temperatur: 70°C, Stromdichte: 300 mA cm⁻², $\lambda_{\text{Methanol}} = \lambda_{\text{Luft}} = 4$, Strömungsverteilerplatten: Füßchengeometrie

Aufgrund des zunehmenden Wasserdampfpartialdrucks in der durchströmenden Luft tritt die Bildung von Wassertropfen in den Kanälen der Strömungsverteilerplatten normalerweise im unteren und mittleren Zellteil auf. Die Ansammlung von Wasser in diesen Bereichen wird durch Gravitation begünstigt. Eine Ausnahme stellt der bi-funktionale Betrieb dar und ist in Abb. 116 gezeigt. Hier wird bei kleinem Laststrom die Methanol- und Wasserzufuhr so stark erhöht, dass aufgrund der starken Wasser- und Methanolpermeation die Sauerstoffkonzentration in der Nähe des Luftausgangs, also im unteren Teil der Kathode, auf Null zurückgeht. Die Sauerstoffverarmung an der Kathode führt im unteren Zellbereich zu einer Stromumkehr („Elektrolysereregime“), d.h. an der Kathode findet anstelle der Sauerstoffreduktion eine Methanolveroxydation statt, die entstehenden Protonen wandern durch die Membran zur Anode und werden dort unter Bildung von Wasserstoff reduziert. Die Stromumkehr im Elektrolysereregime ist durch die Grünfärbung der Segmente in Abb. 116 rechts deutlich

sichtbar. Da im unteren Zellteil an der Kathode kein Wasser gebildet wird, zeigt das entsprechende Neutronenradiogramm (Abb. 116, links) dort auch keine Wassertropfen. Dagegen finden im oberen Zellteil die ‚normalen‘ Elektrodenreaktionen der DMFC statt, d.h. Methanoloxidation an der Anode und Sauerstoffreduktion und Wasserbildung an der Kathode („Galvanisches Regime“). Aus diesem Grund findet die Bildung von Wassertropfen im oberen Zellbereich statt (Abb. 116, links).

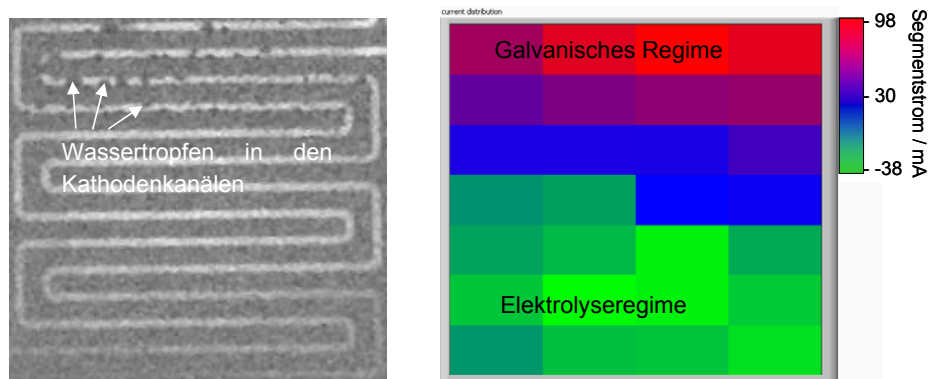


Abb. 116: Bi-funktionaler Betrieb (links): normiertes Neutronenradiogramm (rechts): Stromverteilung; Temperatur: 70°C, Stromdichte: 10 mAcm⁻², $\lambda_{\text{Methanol}} = 141$, $\lambda_{\text{Luft}} = 6$; Strömungsverteilerplatten: Doppelmäandergeometrie

Beide Beispiele zeigen, dass die Ergebnisse aus der Stromverteilung und der Neutronenradiographie gut miteinander korrelieren. Dennoch gibt es keinen einfachen Zusammenhang zwischen den entsprechenden Grauwerten der Kanäle einerseits und den Segmentströmen andererseits. Dies hängt mit der Überlagerung von Anoden- und Kathodeneffekten und auch mit dem Wasserhaushalt in den Gasdiffusionsschichten zusammen. Die Separation von Anoden- und Kathodeneffekten mit der Neutronenradiographie lässt sich durch Verwendung unterschiedlicher Strömungsverteilerplatten an beiden Elektroden erreichen, zum Beispiel Mäanderstruktur auf der Anodenseite und Kanalstruktur auf der Kathodenseite (s. Abschnitt 3.6.2.2), wie sie auch für Stackzellen verwendet wird. Ein weiterer Schritt zur Adaption des Verfahrens der kombinierten Neutronenradiographie und Stromverteilungsmessung an das Design der Stackzellen besteht in der Vergrößerung der Elektrodenfläche von 18 cm² auf über 300 cm². Der Wasserhaushalt der Gasdiffusionsschichten soll nicht nur mit Neutronenradiographie, sondern auch mit Synchrotronradiographie untersucht werden, um die lokale Bildung und Ablösung von Wassertropfen in den Gasdiffusionsschichten verfolgen zu können.

4.1.5 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Dr. K. Wippermann	2572 k.wippermann@fz-juelich.de	Leiter des Teilprojekts ‚RuN-PEM‘, Aufklärung physikalischer und chemischer Alterungsmechanismen, ortsaufgelöste Messungen
A. Schröder	1579 a.schroeder@fz-juelich.de	Untersuchung der Medien- und Stromverteilung in der DMFC mit elektrochemischen, neutronen- radiographischen und röntgen- basierten Methoden

4.2 Beiträge zur Steigerung der Zuverlässigkeit - Die SOFC im Dauertest

4.2.1 Projektziel und Arbeitsansatz

Ziel des IEU-Projekts Real-SOFC ist es, das Verständnis über die Degradation von SOFC-Stacks zu verbessern und die Haltbarkeit von planaren SOFC-Stacks auf Betriebszeiten auszuweiten, die für stationäre Anwendungen geeignet sind. Im Rahmen des Projektes Real-SOFC wurden drei Generationen von SOFC-Stacks in dem so genannten F-Design jeweils mit 2 oder 4 planaren anodengestützten Zellen für Zeiten von 3.000 h bis zu 10.000 h unter verschiedenen Brennstoff- und elektrischen Lastbedingungen betrieben.

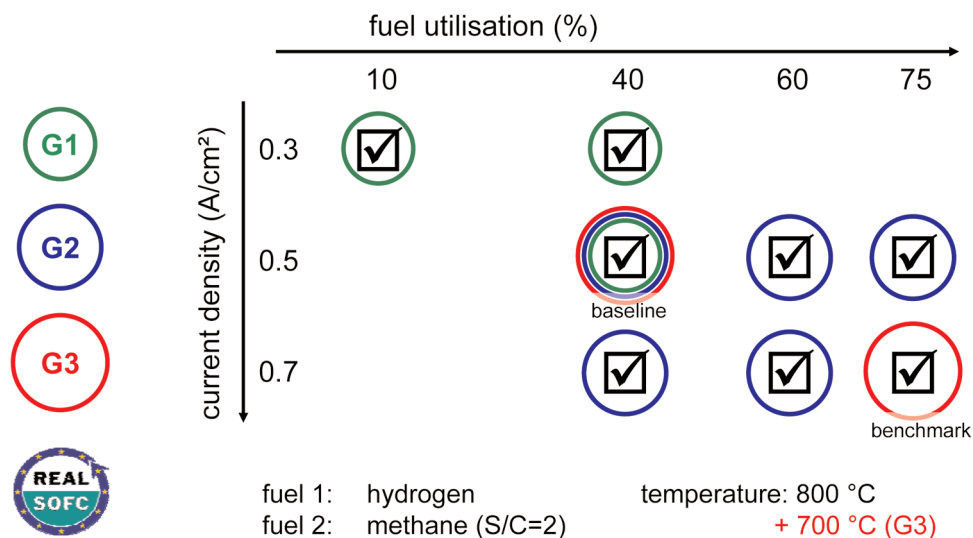


Abb. 117: Die Empfindlichkeitsmatrix; an Stacks von drei Generationen durchgeführte Haltbarkeitstests in Abhängigkeit von der Stromdichte, Brennstoffnutzung und Temperatur

Standard-Anodensubstratzellen mit Doppelschicht-LSM-Kathoden wurden sowohl in den Stacks der 1. Generation als auch in denen der 2. verwendet. Als Ergebnis einer ersten "Rückkopplungsschleife" wurde der Stahl IT11 der Plansee AG (Reutte/Österreich), einem Partner im Real-SOFC-Projekt, bei der 2. Stack-Generation für die Interkonnektorenplatten und Zellrahmen (wegen diesen musste auch die Glaskeramikdichtung angepasst werden) verwendet. Bei der 3. Stack-Generation wurden die Ergebnisse der zweiten "Rückkopplungsschleife" benutzt: in Jülich entwickelte Zellen mit hochleistungsfähigen LSCF-Kathoden (wegen diesen musste auch die Kathoden-Kontaktschicht angepasst werden). Die Haltbarkeitstests an diesen Shortstacks wurden bei 800 und 700 °C in Abhängigkeit von der Stromdichte (0,3; 0,5 oder 0,7 A/cm^2), der Brennstoffzusammensetzung (Wasserstoff: $H_2 + 3...10\% H_2O$ oder Methan: CH_4/H_2O (S/C=2) und der Brennstoffnutzung (8, 40, 60 oder 75 %) durchgeführt. Die Empfindlichkeitsmatrix ist in Abb. 117 dargestellt.

4.2.2 Untersuchungsergebnisse

Abb. 118 zeigt als Beispiel die Ergebnisse der Haltbarkeitstests, die an zwei Stacks der 1. und an zwei Stacks der 2. Generation durchgeführt wurden. Alle vier wurden mit Wasserstoff und einer Brennstoffnutzung von 40 % bei einer Temperatur von 800 °C betrieben. Die zwei Stacks der 1. Generation wurden bei Stromdichten von 0,3 (blaue/zyanblaue Kurve) bzw. 0,5 A cm⁻² (olivgrüne/grüne Kurve) betrieben, die zwei Stacks der 2. Generation bei 0,5 (lila/pinke Kurve) bzw. 0,7 A cm⁻² (rote/orangene Kurve).

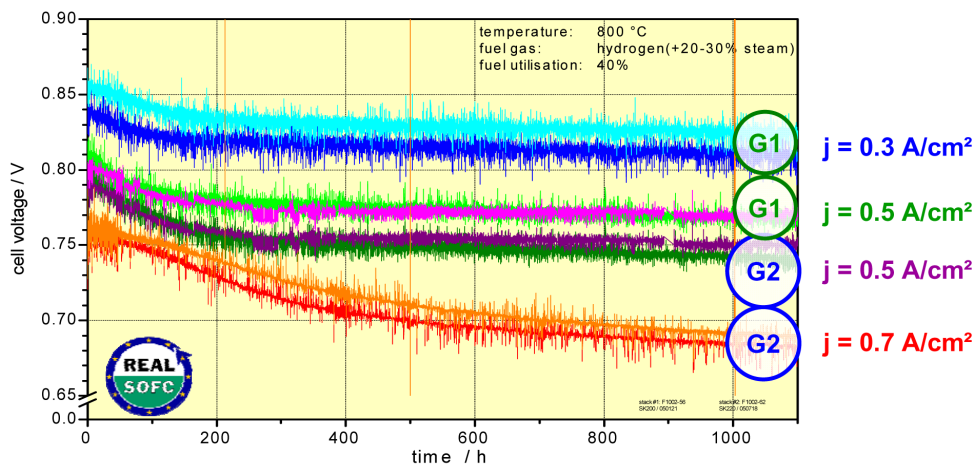


Abb. 118: An Shortstacks der 1. und 2. Generation durchgeführte Haltbarkeitstests mit Wasserstoff und einer Brennstoffnutzung von 40 % bei 800 °C in Abhängigkeit der Stromdichte

Für alle vier Shortstacks zeigen die Zellspannungen einen starken Abfall (30...60 mV) der Leistung in den ersten 300...500 Betriebsstunden. Dieser Abfall ist ausgeprägter bei den Stacks, die bei höheren Stromdichten betrieben wurden. Der Abfall am Anfang ist typisch für alle Jülicher Shortstacks, die mit ähnlichen Materialien für die Komponenten des F-Designs gefertigt wurden. Nach dieser Anfangsperiode wird die Abnahme der Spannung mit der Zeit quasi linear. Für die bei einer niedrigeren Stromdichte von 0,3 A cm⁻² betriebenen Shortstacks der 1. Generation wird dieses quasi lineare Verhalten über die gesamte Betriebsperiode von 3.000 h beobachtet. Bei den anderen drei Shortstacks, die bei höheren Stromdichten betrieben wurden, ist diese Periode des quasi linearen Verhaltens jedoch viel kürzer. Nach etwa 800 bis 2.000 h wird eine Abweichung von der Linearität beobachtet. Ab dieser Zeitperiode nimmt der Spannungsabfall progressiv mit der Zeit zu. Ein Vergleich der Stacks der 1. und der 2. Generation, die beide bei der gleichen Stromdichte von 0,5 A cm⁻² betrieben wurden, zeigt, dass der Zeitraum über den das quasi lineare Verhalten beobachtet wurde, bei den Shortstacks der 2. Generation länger ist.

Leistungstests an zwei ersten potentiellen Shortstacks der dritten Generation zeigten aufgrund der LSCF-Kathoden eine exzellente Leistung: unter Real-SOFC Standard-Bedingungen für die Stromdichte-/Spannungsmessungen lag der ASR aller Zellen bei etwa 0,26 Ω cm² bei 700 °C. Dies entspricht dem gleichen Wert, der für beide Shortstacks der 1. und 2. Gene-

ration bei 800 °C erreicht wurde. Daher wurde entschieden, dass die Haltbarkeitstests an diesen potentiellen Shortstacks der 3. Generation unter Standard-Ausgangsbedingungen bei 700 °C durchgeführt werden und die Shortstacks somit bei ähnlicher Spannung und Leistungsdichte zu betreiben. Die Haltbarkeitstests an beiden potentiellen Shortstacks der dritten Generation konnten erfolgreich für 3.000 h betrieben werden; nach dieser Betriebsdauer wurde der Stack mit den ITM-Interkonnektorplatten als Stack der 3. Generation eingestuft (G3). Aufgrund seines exzellenten Verhaltens wurde entschieden, die Haltbarkeitstests auch an den verbliebenen potentiellen Shortstacks der 3. Generation mit CroFer22APU Interkonnektorplatten weiterzuführen (G3-TK).

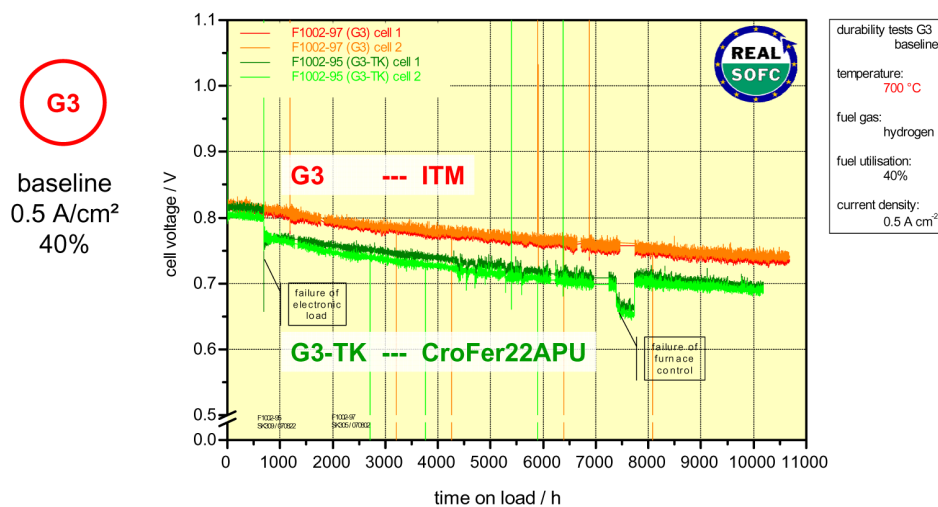


Abb. 119: An den Shortstacks G3 und G3-TK der 3. Generation durchgeführte Haltbarkeitstests bei 700 °C mit Wasserstoff ($u_F = 40\%$) bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$

Abb. 119 zeigt die Ergebnisse der Haltbarkeitstests, die an den Stacks der 3. Generation mit Wasserstoff und einer Brennstoffnutzung von 40 % bei einer Stromdichte von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ und einer Temperatur von 700 °C durchgeführt wurden. Diese zwei Stacks konnten erfolgreich über 10.000 h betrieben werden und die Tests werden derzeit weiter fortgeführt. Der Leistungsabfall des G3-TK-Stacks bei etwa 700 h wurde durch ein Versagen der elektronischen Last verursacht. Zwischen 7.400 h und 7.700 h verursachte ein Versagen des Ofenreglers einen Abfall der Betriebstemperatur des G3-TK-Stacks, welches danach korrigiert wurde.

Die erste bemerkenswerte Beobachtung ist das Fehlen eines starken Leistungsabfalls in den ersten 300 bis 500 Betriebsstunden. Dies müsste auf die niedrigere Betriebstemperatur, die LSCF-Kathode oder die veränderte Zusammensetzung bzw. erhöhte Dicke der Kathodenkontaktschicht zurückzuführen sein. Die zweite bemerkenswerte Beobachtung ist das – bisherige – Fehlen der progressiven Degradation. Über den gesamten Betriebszeitraum wurde immer noch eine quasi lineare Degradation beobachtet.

Die an Shortstacks über mindestens 3.000 h durchgeführten Haltbarkeitstests in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen (Brennstoffzusammensetzung, Brennstoffnutzung und Stromdichte) führten zu den folgenden Beobachtungen: Das Degradationsverhalten der Shortstacks wird nicht durch die Wahl des Brennstoffes (Wasserstoff oder Methan) beeinflusst und kaum durch die Brennstoffnutzung im Bereich von 8...75%.

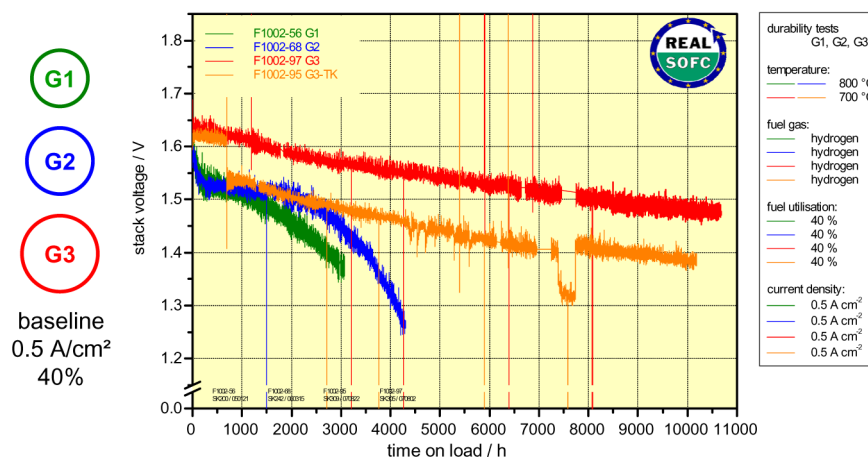


Abb. 120: Vergleich der an den drei Shortstack-Generationen G1 (grün), G2 (blau), G3 (rot) und G3-TK (orange) durchgeführten Haltbarkeitstests unter Standard-Ausgangsbedingungen (Wasserstoff, 40% Nutzung, 0,5 A cm⁻²). Beachten Sie den Unterschied in der Betriebstemperatur: 800 °C (G1 und G2); 700 °C (G3)

Abb. 120 zeigt zum Vergleich die Ergebnisse des Haltbarkeitstests für alle drei Shortstack-Generationen bei Standard-Ausgangsbedingungen (Wasserstoff, 40 % Nutzung, 0,5 A cm⁻²). Die während der ersten 3.000 h bestimmten Degradationsgeschwindigkeiten für den bei 0,5 A cm⁻² betriebenen Stack der 3. Generation sind viel niedriger als die der bei gleicher Stromdichte betriebenen Stacks der 1. und 2. Generation. Dies wird hauptsächlich durch das Fehlen des anfänglichen Leistungsabfalls während den ersten 300 - 500 Betriebsstunden verursacht. Die niedrigsten Degradationsgeschwindigkeiten von etwa 20 mΩ cm² kh⁻¹ wurden für die Tests eines bei 800 °C betriebenen Shortstacks mit Zellen mit LSM-Kathoden und einer Stromdichte von 0,3 A cm⁻² und eines bei 700 °C betriebenen Shortstacks mit Zellen mit LSFC-Kathoden und einer Stromdichte von 0,5 A cm⁻² bestimmt.

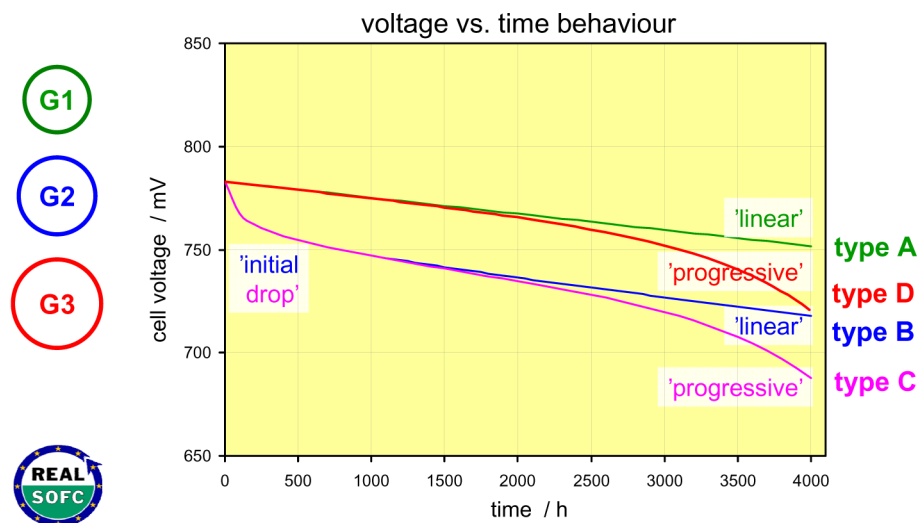


Abb. 121: Bei den Haltbarkeitstests beobachtete Arten von Degradationsverhalten in der Empfindlichkeitsanalyse

Das beobachtete Haltbarkeitsverhalten der drei Stack-Generationen kann allgemein in vier verschiedene Typen aufgeteilt werden, wie schematisch in Abb. 121 dargestellt. Für die 1. und 2. Stack-Generation wurde ein anfänglicher Abfall in den ersten 300...500 Betriebsstunden festgestellt. Dieser anfängliche Abfall ist stark abhängig von der Stromdichte. Die bei der niedrigeren Stromdichte von $0,3 \text{ A cm}^{-2}$ betriebenen G1-Stacks zeigten ein lineares Verhalten während des restlichen Betriebes bis zu 3.000 h (Typ A). Die bei den höheren Stromdichten von $0,5$ und $0,7 \text{ A cm}^{-2}$ betriebenen G1- und G2-Stacks zeigen nur für eine relativ kurze Periode lineares Verhalten, das wieder abhängig von der Stromdichte ist, bevor das Degradationsverhalten mit der Zeit progressiv wird (Typ B). Bei den Stacks der 3. Generation blieb der anfängliche Abfall unter allen untersuchten Bedingungen aus. Die bei der niedrigeren Temperatur von 700°C betriebenen G3-Stacks zeigten lineares Verhalten über die gesamte Dauer sogar bis zu 10.500 h (Typ C). Die bei der höheren Temperatur von 800°C betriebenen G3-Stacks zeigen jedoch nach einer bestimmten Zeit lineares Verhaltens wieder die progressive Degradation, die auch so oft in den G1- und G2-Stacks beobachtet wurde (Typ D).

Charakterisierungen der Kathoden der Zellen von Stacks der 1. und 2. Generation nach den Tests zeigten, dass sich Chrom (aus der Interkonnektor-Oxidschicht) und Kupfer (aus der Kontaktschicht der Kathode) in die Kathode bewegt hatten, wo sie reduziert und in eine aus Cr, Cu und Mn bestehende Spinellphase an der Elektrolyt/Kathode-Grenzfläche (kein La oder Sr war Teil der Spinellphase) umgewandelt wurden. Bei allen Proben wurden Veränderungen in der Mikrostruktur der Kathode im Bereich nahe der Elektrolyt-Grenzfläche beobachtet. Dies wird sich deutlich auf den nicht-ohmschen Polarisationswiderstand an der Elektrolyt/Kathode-Grenzfläche auswirken. Es konnten jedoch keine klaren Beziehungen zwischen den Degradationsgeschwindigkeiten der Stacks und der in der Kathode enthaltenen Menge an Cr festgestellt werden. Diese Beobachtung ist ein Argument gegen einen Zusammenhang zwischen einer Cr-Vergiftung der Kathode und dem anfänglichen Leistungs-

abfall im ersten Zeitbereich, da dieser Abfall am Anfang stark von der Stromdichte abhängt. Das Fehlen eines anfänglichen Abfalls bei den Stacks der 3. Generation mit Zellen mit LSCF-Kathoden spricht für einen Zusammenhang zwischen der Cr-Vergiftung der Kathode und dem ersten Zeitbereich, da LSCF-Kathoden bekannt dafür sind, als Cr-Getter zu agieren und dabei ein (Sr, Cr)-Oxid an der Grenzfläche zwischen Kathode und Kathodenkontaktschicht zu bilden, bevor sie die Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche erreichen können.

Die Interpretation der Beobachtungen bleibt spekulativ, solange keine zusätzlichen detaillierten Ergebnisse zur Verfügung stehen. Das hauptsächlich bei Typ A- und Typ C-Kurven beobachtete lineare Degradationsverhalten könnte mit einer stetigen Zunahme des ohmschen Widerstandes in Bulkschichten und an Grenzflächen, zum Beispiel aufgrund von Oxidschichtwachstum, Vergrößerung in den verschiedenen Schichten und (nicht elektrochemischen) Reaktionen an Grenzflächen, in Verbindung gebracht werden. Die Situation wird sich verschlimmern, wenn zum Beispiel Vergrößerung oder sogar Spallation zu lokalen Kontaktverlusten an Grenzflächen führt. Um die Stellen herum, wo der Kontakt verloren ging, wird sich die lokale Stromdichte erhöhen, wodurch die lokale Temperatur steigt und die für die erste Vergrößerung und/oder Spallation verantwortlichen Prozesse beschleunigt werden. Dieses aufeinanderfolgende Auftreten von Ereignissen könnte die Ursache für die progressive Degradation sein, die im dritten Zeitbereich des Degradationsverhaltens von Typ B und Typ D beobachtet wurde. Eine ähnliche Form von Degradationsverhalten wurde vorher bei PEM-Brennstoffzellen beobachtet, das von Kulikovskiy *et al* modelliert werden konnte.

4.3 Nutzung von Mineralölprodukten in Brennstoffzellen - Die Entschwefelung von Mitteldestillaten

4.3.1 Herausforderungen und Verfahrensauswahl

Um Brennstoffzellensysteme mit den an Bord von Flugzeugen, Schiffen oder LKW verfügbaren Mitteldestillaten betreiben zu können, wird der Kraftstoff durch den Prozess der katalytischen Reformierung in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt. Das Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) der Forschungszentrum Jülich GmbH arbeitet zurzeit in enger Abstimmung mit Firmen aus der Luftfahrtindustrie an derartigen Brennstoffzellensystemen mit Kerosin als Energieträger. Weitere Kooperationen sind in Planung für den Kraftfahrzeugsektor und die Schifffahrt. Da die Katalysatoren sowohl im Reformier als auch in der Brennstoffzelle durch die in den unterschiedlichen Kraftstoffen enthaltenen Schwefelverbindungen deaktiviert werden, ist eine Entschwefelung der Kraftstoffe vor dem Reformierungsschritt notwendig.

Während Dieselmotoren für den Straßenverkehr in der EU in der Raffinerie entschwefelt werden, darf Kerosin weltweit bis zu 3.000 ppm Schwefel und Bunkergasöl für den Betrieb von Binnenschiffen in der EU bis zu 1.000 ppm Schwefel enthalten. Da die in Raffinerien eingesetzte hydrierende Entschwefelung für mobile Anwendungen nicht geeignet ist, müssen neuartige Verfahren entwickelt und erprobt werden.

In einer bereits abgeschlossenen Dissertation wurde eine Vielzahl von Verfahren im Hinblick auf ihre Eignung als Baustein einer mehrstufigen Entschwefelung in Brennstoffzellensystemen für mobile Anwendungen experimentell untersucht und bewertet. Es wurden vier potentiell geeignete Verfahren identifiziert: Die thermische Abtrennung der höher siedenden Kerosinfraktionen mit größeren Schwefelgehalten, die Pervaporation mit Membranen, die Adsorption der schwefelhaltigen Komponenten im Kraftstoff und die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger. In Laborversuchen wurde nachgewiesen, dass die Adsorption in Kombination entweder mit der thermischen Abtrennung oder der Pervaporation mit Membranen zur Entschwefelung von Kerosin geeignet ist. Als aus wirtschaftlicher Sicht grundsätzlich nachteilig für die Kombination aus Adsorption und thermischer Abtrennung erwies sich in dieser Arbeit der vergleichsweise hohe Energiebedarf dieser Verfahrensvariante. Auch die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger zeigte viel versprechende Ergebnisse im Labormaßstab. Dieses Verfahren wurde auch im Maßstab von 5 kW_{el.} experimentell verifiziert.

4.3.2 Erfolgversprechende Verfahren und ihre Leistungsfähigkeit

In diesem Abschnitt werden experimentell erzielte Ergebnisse beschrieben, die zum einen bei der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger und zum anderen mittels eines kombinierten Verfahrens aus Pervaporation und Adsorption erzielt wurden. Beide Verfahren werden aus Sicht der Verfahrensanalyse im Zusammenhang einer Anwendung im Flugzeug bewertet. Die beschriebenen Ergebnisse gelten für die Entschwefelung von Kerosin.

4.3.2.1 Hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger

Bei diesem Verfahren muss eine ausreichende Menge an Wasserstoff im Kerosin gelöst werden, um den gesamten Schwefel umsetzen zu können, der im Kerosin in gebundener Form in komplexen, aromatischen Verbindungen enthalten ist. Die Menge an Wasserstoff, die im Kerosin gelöst werden kann, ist proportional zum Gesamtdruck und kann nach Henrys-Gesetz berechnet werden.

Um den Einfluss von unterschiedlichen Kraftstoffqualitäten auf die Zusammensetzung des Produktes der Hydrierung mit Vorsättiger zu untersuchen, wurden vier verschiedene Kerosinqualitäten im Labormaßstab untersucht und miteinander verglichen. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abb. 122 zu sehen.

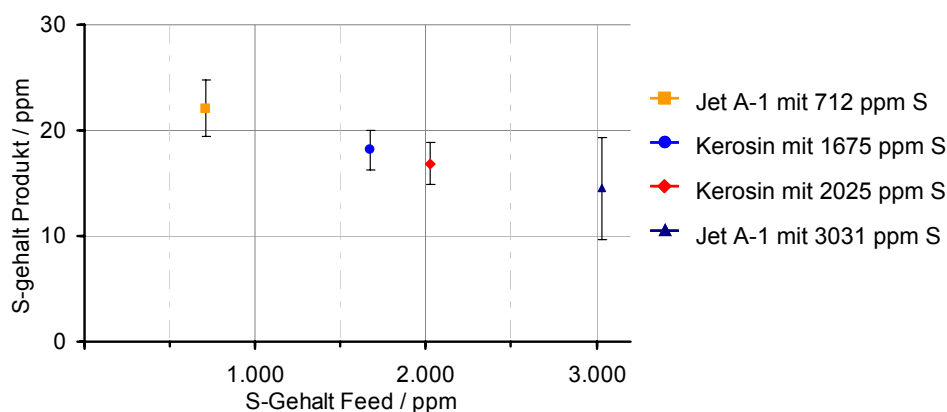


Abb. 122: Abhängigkeit der Schwefelkonzentration im Produkt von der Ausgangskonzentration an Schwefel im Kerosin, $T = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 70\text{ bar}$, $LHSV = 0,7\text{ h}^{-1}$

Für alle vier unterschiedlichen Kerosinqualitäten liegt die Schwefelkonzentration im Produkt im Bereich zwischen 10 und 25 ppm. Die Beobachtung, dass die Schwefelkonzentration im Produkt mit steigendem Schwefelgehalt im Ausgangskraftstoff sinkt, kann damit erklärt werden, dass in den unterschiedlichen Ausgangskraftstoffen unterschiedliche Arten von Schwefelverbindungen vorliegen. Die Ergebnisse zeigen, dass die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger das Potential hat, den Zielwert von 10 ppm Schwefel im Produkt zu erreichen. Allerdings sind weitere Verbesserungen des Prozess dafür zu erarbeiten. Ein zusätzlicher Entschwefelungsschritt ist nicht notwendig.

Um das technische Konzept für die H_2S -Abtrennung zu demonstrieren, die experimentellen Daten hoch zu skalieren und die technische Relevanz des Prozesses nach zu weisen, wurde ein weiteres Experimente mit einer Pilotanlage durchgeführt. Die Pilotanlage kann Massenströme an Kerosin durchsetzt, die in einem Brennstoffzellensystem zu einer elektrischen Leistung von ca. 5 kW führen. Es wurde Jet A-1 mit 712 ppm S verwendet. Die Dauer des Experimentes betrug fast 200 h, wobei 382 l Kerosin entschwefelt wurden. Mit einem Stickstoffvolumenstrom von 50 – 150 l_N/kg Kerosin wurde das H_2S aus dem Produkt abgetrennt. Das Ergebnis dieses Experimentes ist in Abb. 123 zu sehen.

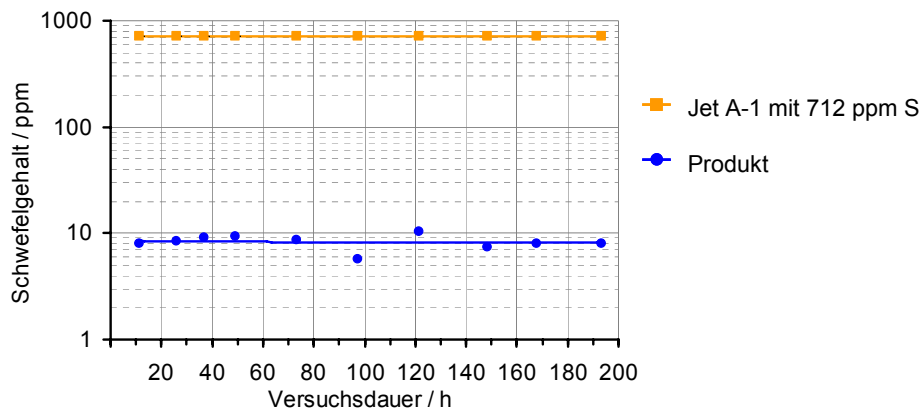


Abb. 123: Schwefelkonzentration des Ausgangskerosins und des Produktes nach der Abtrennung von H₂S

Der Gesamtschwefelgehalt im Produkt betrug während der gesamten Dauer zwischen 5,7 ppm und 10,3 ppm. Eine Bestimmung der Schwefeleinzelkomponenten im Produkt ergab, dass mehr als 50 % des enthaltenen Schwefels als Schwefelwasserstoff vorlagen. Dadurch wurde nachgewiesen, dass die Abtrennung des Schwefelwasserstoffs durch das Spülen des Produktes mit einem Stickstoffstrom von 50 – 150 l_N/h ausreicht, um den Zielwert von 10 ppm Schwefel im Produkt bei den gegebenen Versuchsbedingungen zu erreichen.

Bezüglich der Zielgrößen Energieaufwand, Bauvolumen und Lebensdauer kann folgende Bewertung der hydrierenden Entschwefelung mit Vorsättiger vorgenommen werden:

- Die Baugröße der Entschwefelungseinheit wird mit dem 3-fachen Behältervolumen abgeschätzt. Für ein Volumen des Vorsättigers und des Separators von jeweils 1 l folgt für das Gesamtsystem ein Volumen von 13,2 l.
- Obwohl die hydrierende Entschwefelung hohe Betriebstemperaturen und –drücke erfordert, ergibt sich ein relativ geringer Energieaufwand. Für Kerosin mit 3000 ppm S führt die Entschwefelung zu einer Verringerung des Systemwirkungsgrades der Brennstoffzellen-APU um einen Prozentpunkt. Wird Jet A-1 mit einem in der EU typischen Schwefelgehalt eingesetzt, ergibt sich eine Verringerung des Wirkungsgrades der APU um nur 0,85 Prozentpunkte.

Aus den aufgeführten Punkten folgt, dass die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger vom derzeitigen Stand der Entwicklungen aus mit einem überschaubaren Aufwand zur Prozessoptimierung für eine technische Anwendung geeignet ist.

4.3.2.2 Entschwefelung von Kerosin durch ein kombiniertes Verfahren aus Pervaporation und Adsorption

Im Rahmen einer Vergleichsstudie wurden unterschiedliche Membranen mit dem Kraftstoff Jet A-1 mit 564 ppm S untersucht. In Abb. 124 sind die Anreicherungsfaktoren in Abhängigkeit vom transmembranen Fluss für die verschiedenen Membranen dargestellt.

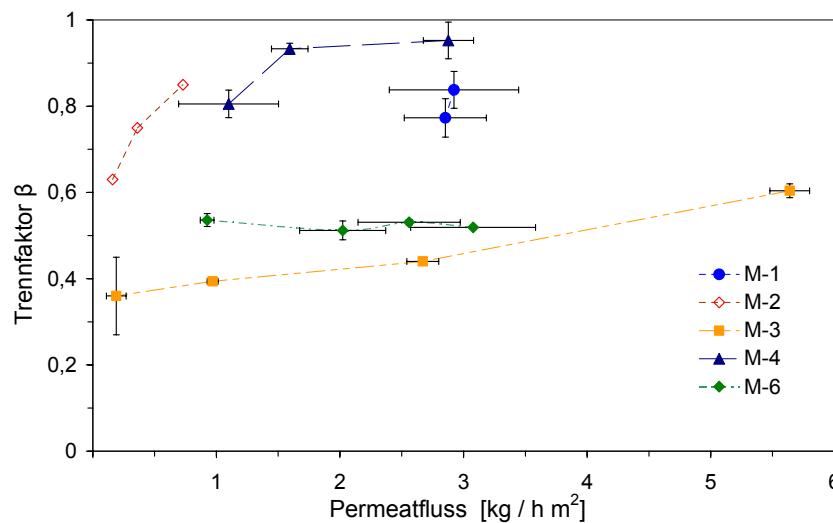


Abb. 124: Trennfaktoren und Permeatflüsse der untersuchten Membranen mit dem Kraftstoff Jet A-1 A bei $T_{\text{Permeat}} = -196^{\circ}\text{C}$

Mit der Membran M-1, die industriell zur Pervaporation eingesetzt wird, ergab sich eine Schwefelabreicherung im Permeat um ca. 16 bis 23 %. Auch mit der aromatischelektiven Membran M-2 wurde der Schwefelgehalt im Permeat abgereichert. Aufgrund des eingesetzten Polymers darf die Betriebstemperatur der Membran einen Grenzwert von 110°C nicht überschreiten. Da aber die Schwefelverbindungen überproportional im hoch siedenden Bereich des Kerosins enthalten waren, reichte diese Temperatur nicht aus, um eine Anreicherung des Schwefelgehaltes im Permeat zu erreichen. Die Ergebnisse mit der ebenso zur Aromatanreicherung konzipierten Membran M-4 bestätigen die Schlussfolgerung, dass der geringe Dampfdruck der hoch siedenden Schwefelverbindungen der Aromatanreicherung im Permeat entgegen wirkt. Die beobachteten Anreicherungs-faktoren reichen von 0,81 bis zu 1,05. Folglich ist die Membran nicht zur Entschwefelung von Kerosin geeignet. Obwohl die Membran M-3 gemäß einem Patent als aromatischelektive Membran definiert ist, ergaben die Versuche Anreicherungs-faktoren zwischen $\beta = 0,36$ und $\beta = 0,6$. Für die Betriebspunkte mit Anreicherungs-faktoren von kleiner als 0,4 betrug der transmembrane Fluss mehr als 1 kg/h m^2 und erreichte bei einem Anreicherungs-faktor von 0,6 bis zu $5,64 \text{ kg/h m}^2$. Zur Abreicherung des Schwefelgehaltes im Permeat zeigte die Membran damit die besten Ergebnisse. Membran M-6 kann ebenfalls als ein viel versprechender Kandidat angesehen werden. Der Trennfaktor betrug ungefähr 0,5 bei Permeatflüssen von $0,93 - 3,08 \text{ kg/h m}^2$.

Die Experimente zur Adsorption wurden im Labormaßstab bei atmosphärischem Druck in einem Festbettreaktor durchgeführt. In einem ausführlichen Screening wurden zehn unterschiedliche kommerzielle und neu entwickelte Adsorbentien hinsichtlich ihrer Adsorptionskapazität, ihrer Stabilität und ihrer Regenerierbarkeit untersucht.

Abb. 125 zeigt das Adsorptionsverhalten der vier aktivsten Adsorbentien. Für diese Experimente wurde die 50 % leichte Fraktion des Kraftstoffs Jet A-1 (564 ppm S) verwendet, die noch 290 ppm S aufwies. Es wurde der Verlauf des kumulierten Schwefelgehaltes im

Produkt ermittelt. Dazu wurden die Adsorbentien mehrfach regeneriert und zur Adsorption eingesetzt. Die Versuche wurden wiederholt, bis sich eine stabile Adsorptionskapazität einstellte.

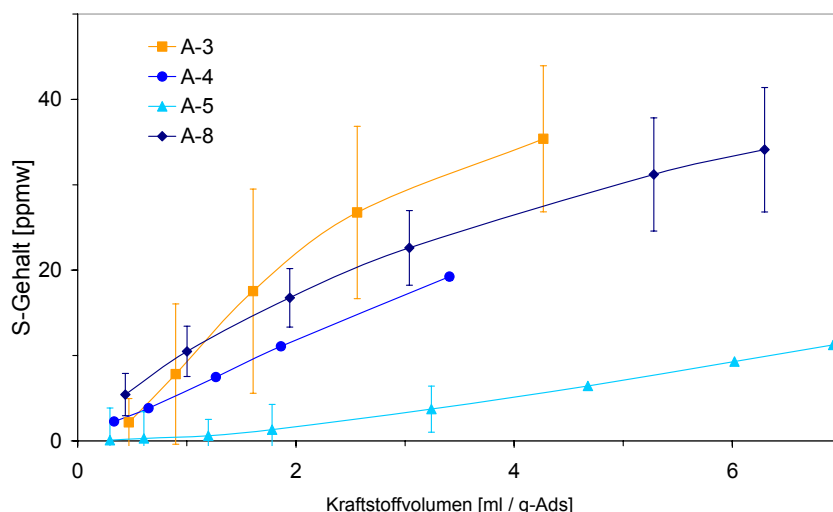


Abb. 125: Adsorbentien-Screening mit der 50 % leichten Fraktion von Jet A-1 (564 ppm S), kumulierte Durchbruchskurven, aufgenommen durch aufeinander folgende Entschwefelungszyklen

Die höchste Adsorptionskapazität von umgerechnet 1,52 mg S / g Adsorbens wurde mit dem Material A-5 erzielt. Die Adsorptionskapazität der übrigen Adsorbentien war um mehr als 76 % geringer, so dass entschieden wurde, das Adsorbens A-5 auch in nach folgenden Experimenten einzusetzen.

Abb. 126 zeigt den Einfluss von unterschiedlichen Reaktionsbedingungen für die Regeneration von Adsorbens A-5 auf den Verlauf der kumulierten Durchbruchskurven. Solche Bedingungen sind die Temperatur der Regeneration T_{reg} , die Zeitdauer t , bei der das Adsorbens bei T_{reg} verbleibt, und die GHSV des Regenerationsmediums Luft. Unter anfänglichen Regenerationsbedingungen ($T_{\text{reg}} = 200\text{ °C}$, $t = 2\text{ h}$, $\text{GHSV} = 655\text{ h}^{-1}$) konnten 2 ml Kraftstoff/g Kerosin behandelt werden, bis der kumulierte Schwefelgehalt im Produkt den Grenzwert von 10 ppm S aufwies. Unter optimalen Regenerationsbedingungen ($T_{\text{reg}} = 500\text{ °C}$, $t = 3\text{ h}$, $\text{GHSV} = 655\text{ h}^{-1}$) betrug der entsprechende Wert 6,4 ml. Das Adsorbens A-5 ließ sich unter diesen Bedingungen vollständig zyklisch regenerieren. Eine Alternative zu den optimalen Bedingungen sind die ökonomischen Bedingungen ($T_{\text{reg}} = 450\text{ °C}$, $t = 2\text{ h}$, $\text{GHSV} = 200\text{ h}^{-1}$). Um diese Bedingungen einzustellen, sind ein geringerer Energieaufwand sowie eine geringere Menge an Regenerationsmedium notwendig. Außerdem werden niedrigere Anforderungen an die Materialien gestellt, die für den Regenerationsreaktor benötigt werden und darüber hinaus wird die Neigung des Adsorbens zu Sinterprozessen verringert. Unter ökonomischen Bedingungen verringerte sich die Durchbruchkapazität von Adsorbens A-5 jedoch um 20 %.

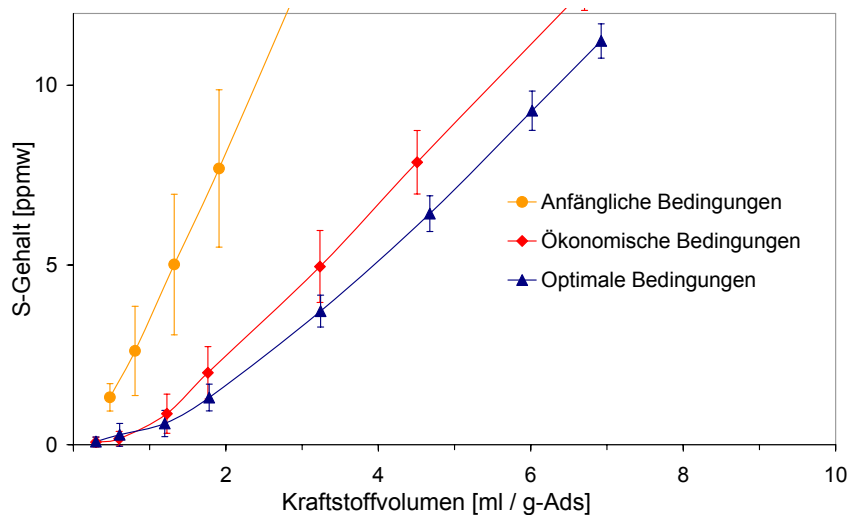


Abb. 126: Entwicklung der Adsorptionskapazität von Adsorbens A-5 durch Optimierung des Regenerationsprozesses, $T_{\text{ads}} = 20 \text{ °C}$, $\text{LHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$, 50 % leichte Fraktion von Jet A-1 (564 ppm S); Anfängl. Bedingungen: $T_{\text{reg}} = 200 \text{ °C}$, $t = 2 \text{ h}$, $\text{GHSV} = 655 \text{ h}^{-1}$; Ökonomische Bedingungen: $T_{\text{reg}} = 450 \text{ °C}$, $t = 2 \text{ h}$, $\text{GHSV} = 200 \text{ h}^{-1}$; Optimale Bedingungen: $T_{\text{reg}} = 500 \text{ °C}$, $t = 3 \text{ h}$, $\text{GHSV} = 655 \text{ h}^{-1}$

Für die Baugröße einer Entschwefelungseinheit bestehend aus einem oder zwei Hohlfasermodulen für die Pervaporation und einem Festbettreaktor für die Adsorption ergeben sich für ein 5 kW_{el}-Brennstoffzellensystem die Volumina in Tab. 4.

Volumen in Liter	Hohlfasermodul	Adsorbens	Gesamt
Einstufig, mit Kreislaufführung	1,26	10,00	33,78
Zweistufig, mit Kreislaufführung		4,38	23,28
Stufe 1	2,09		
Stufe 2	1,29		
Einstufig ohne Kreislaufführung	1,21	8,36	28,71
Zweistufig ohne Kreislaufführung		3,75	21,09
Stufe 1	2,03		
Stufe 2	1,25		

Tab. 4: Bauvolumen der Entschwefelung durch Pervaporation und Adsorption, ausgelegt auf Kerosin mit 3.000 ppm S

Unter dem Begriff „Kreislaufführung“ ist in Tab. 4 zu verstehen, dass ein Teil des Retentats aus der Pervaporation zurückgeführt wird, um die Menge an zuzuführendem Kraftstoff zu

verringern. Bei einer zweistufigen Pervaporation wird das schwefelarme Permeat der ersten Stufe in der zweiten Stufe in ein schwefelangereichertes Permeat und ein schwefelarmes Retentat aufgetrennt. Die komplette Baugröße der Entschwefelungseinheit wird wieder mit dem 3-fachen Behältervolumen eines Hohlfasermoduls und eines Festbettreaktor für die Adsorption abgeschätzt. Diese Abschätzung für die unterschiedlichen Verfahrenskonzepte zeigt, dass die zweistufige Pervaporation gegenüber dem einstufigen Verfahren aufgrund der Reduzierung der benötigten Adsorbensmenge und trotz des zusätzlichen Hohlfasermoduls vorteilhaft ist. Auch die Ausführung ohne Kreislaufführung erfordert ein geringeres Bauvolumen, weil eine geringere Adsorbensmenge nötig ist.

Für den Prozess der zweistufigen Pervaporation mit Kreislaufführung beträgt die Wirkungsgradeinbuße der APU beim Betrieb mit Kerosin mit 3.000 ppm S 3,1 %. Wird die für 3.000 ppm ausgelegte Entschwefelung mit Jet A-1 mit 564 ppm S, einem für Europa typischen Schwefelgehalt, betrieben, beträgt die Wirkungsgradeinbuße nur 0,7 Prozentpunkte. Dies gilt jedoch nur dann, wenn eine Abwärmemenge von 947 W für Jet A-1 mit 3.000 ppm Schwefel und 853 W für Jet A-1 mit 564 ppm S zur Verfügung steht.

4.3.3 Ausblick auf die nächsten FuE-Schritte

Beim Prozess der Pervaporation mit Membranen besteht großer Forschungs- und Entwicklungsbedarf hinsichtlich der Membranmaterialien. Der Kontakt des Kraftstoffes mit der Membran kann – je nach Membranmaterial – zu einer Anreicherung oder Abreicherung der Schwefelkonzentration im Permeat, also dem Stoffstrom führen, der durch die Membran hindurch diffundiert oder sich in ihr löst. Zielgrößen der Entwicklung sind hier gute An- oder Abreicherungsfaktoren, hohe Flüsse durch die Membran hindurch und eine hinreichende mechanische und thermische Stabilität der Membranmaterialien für die technische Anwendung. In Polyimid-Membranen beispielsweise entscheidet die Art der Kombination der einzelnen organischen Bausteine der Membran sowie das Maß der Vernetzung der einzelnen Polymerstränge über diese Zielgrößen. Hier ist geplant, in einer Forschungskoope-ration mit der Universität Düsseldorf Membranmaterialien zu synthetisieren und in Jülich zu testen. Auch kommerzielle Membranen sollen bezüglich der erwähnten Zielgrößen untersucht werden. Liegen geeignete Materialien vor, soll ein so genanntes Hohlfaserm-odul für technisch relevante Stoffströme im kW-Maßstab ausgelegt, konstruiert und getestet werden.

Das Permeat, also der Strom an Kerosin nach Durchtritt durch die Pervaporationsmembran, enthält zwar keine Dibenzothiophene mehr, dafür aber nach wie vor signifikante Mengen an alkylierten Thiophenen sowie einfach, zweifach und dreifach alkylierte Benzothiophene. Diese Stoffe liegen in einer Kerosin-Matrix, also einer Multikomponentenmischung aus unterschiedlichen Kohlenwasserstoffklassen, vor. Die Materialien zur Adsorption dieser Substanzen müssen weiter verbessert werden. Kriterien für die Eignung sind dabei vor allem die Adsorptionskapazität und die Regenerierbarkeit der Materialien. Die Regenerierung muss dabei im Brennstoffzellensystem mit möglichst geringem Aufwand erfolgen können. Zusätzliche Medien wie etwa reiner Wasserstoff oder reiner Sauerstoff können im System nicht bereitgestellt werden. Diese Arbeiten sollen in einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt werden.

Aufbauend auf diesen neuen Entwicklungen und Erkenntnissen soll die Kombination der Schritte Adsorption und Pervaporation neu ausgelegt, experimentell verifiziert und bewertet werden. Eine Darstellung dieser Kombination im kW-Maßstab wird ebenfalls angestrebt.

Wie oben beschrieben wurde die hydrierende Entschwefelung mit Vorsättiger bereits im Maßstab von 5 kW_{el.} für Kerosin erfolgreich demonstriert. Es wurden mehr als 200 l entschwefeltes Kerosin hergestellt. Der Teilschritt der hydrierenden Entschwefelung wurde an einem frei verfügbaren, kommerziellen, jedoch nicht für diese spezielle Anwendung entwickelten Katalysator durchgeführt. An dieser Stelle wird erhebliches Verbesserungspotential vermutet. Dieses Potential soll experimentell ermittelt werden.

4.4 CO₂-freie Nutzung fossiler Energieträger – Verfahrensoptimierte Einbindung der CO₂-Abtrennung in den Kraftwerksprozess

Die globale Erwärmung wird zu etwa 50 % durch das anthropogen erzeugte CO₂ verursacht. Die Vermeidung von CO₂-Emissionen mittels CO₂-Abtrennung und Untertagespeicherung (CCS, Carbon Capture and Storage) wurde erstmals im norwegischen SLEIPNER-Projekt realisiert (Abb. 127). Bei der Erdgasförderung in der Nordsee anfallendes CO₂ wird seit mehr als 10 Jahren in eine Salzwasser führende Schicht (Aquifer) gepumpt. Aus dem Erdgas wird das CO₂ mit hoher Reinheit von 93 – 96 mol% abgetrennt. Dadurch bleibt die Einbuße an Kompressibilität tolerierbar, denn geeignetes Speichervolumen ist nur begrenzt verfügbar, was auch weltweit gilt.

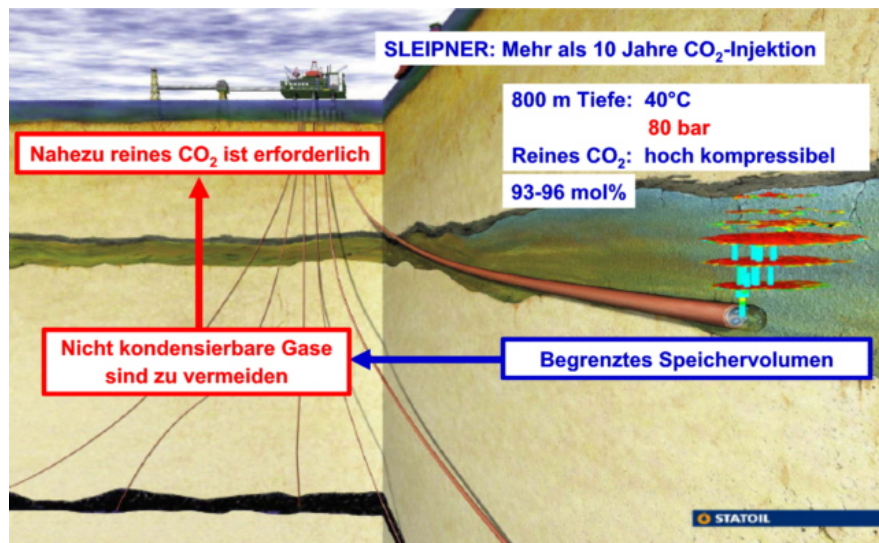


Abb. 127: Für eine Speicherung müssen 2 gravierende Anforderungen an das CO₂ erfüllt werden: Hohe Reinheit und hoher Druck

Die größten CO₂-Punktquellen auf der Welt sind überwiegend Kohlekraftwerke. Deshalb wird angestrebt, durch Entwicklung geeigneter Verfahren CO₂ aus Kraftwerken abzutrennen. Der naheliegende Prozess ist die CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas (Post-combustion capture). Erstaunlich ist, dass sich nun mehrere neue Kraftwerksrouten eröffnen, die ohne CO₂-Abtrennung i.a. wenig sinnvoll wären. Bei diesen verlagert sich die Trennaufgabe auf die O₂-Abtrennung aus Luft (Oxyfuel-Prozesse) und die CO₂- oder die H₂-Abtrennung aus sog. geshiftetem Kohlegas (Pre-combustion capture im IGCC mit zusätzlicher CO-Shift). Zahlreiche Projekte mit einem engen Spektrum konventioneller Trenntechniken (Amin-Wäschen, kryogene Luftzerlegung und physikalische Wäschen) sind bereits angelaufen. Es deutet sich aber an, dass der energetische Zusatzaufwand bei diesen Trenntechnologien kaum auf ein zufriedenstellendes Maß gesenkt werden kann. Der Ruf nach alternativen Trennverfahren wird immer lauter. Dabei werden große Erwartungen an eine Weiterentwicklung der Membrantechnologie zu deren Integration in die Kraftwerkstechnik (der Zukunft) geknüpft.

Für das Forschungszentrum Jülich interne Projekt „CO₂-Separation“ und die BMWi-Projekte METPORE (Post-combustion) und OXYMEM sowie die HGF-Allianz MEMBRAIN wurden im IEF-3 Verfahrensanalysen zukünftiger Membran-Kraftwerke auf Kohlebasis durchgeführt, wobei folgende Fragestellungen im Vordergrund standen:

- Welche Membranselektivität ist jeweils erforderlich?
- Werden die CO₂-Verunreinigungen durch die Membran, durch das Kraftwerk oder durch beide verursacht?
- Können mit den für die konventionellen Trennprozesse modifizierten Kraftwerken bereits energetisch günstige Membran-Trennprozesse realisiert werden?
- Welche Aussichten bestehen, durch weitere Kraftwerksmodifikationen (speziell für die Membranen!) „energiefreie“ Membranbetriebsweisen zu erreichen, d.h. ohne zusätzliche Turbomaschinerie (2. Generation der Membrankraftwerke nach Definition des IEF-3)?

Insbesondere wurden die Kraftwerksklassen Oxyfuel und Pre-combustion um neue Varianten erweitert. Bei Oxyfuel eröffnet der Verzicht auf Luft-Druckbetrieb im Konzept OXYVAC-JÜL die Chance einer mittelfristigen Realisierbarkeit des Membranmoduls und vereinfacht die verfahrenstechnische Membranumgebung signifikant. Am Kohlevergasungs-Kraftwerk (IGCC) konnte der grundsätzlich neue Verfahrensansatz IGSWEEP-JÜL entwickelt werden, bei dem sich ein speziell für die H₂-Membran modifiziertes IGCC nun dadurch auszeichnet, dass ein Membran-verträgliches N₂-Spülgas erzeugt wird, welches die Membran in einen „energiefreien“ Betriebszustand erhebt, d.h. in der Membranumgebung kann nun erstmalig auf Turbomaschinerie verzichtet werden.

4.4.1 Herausforderungen und Verfahrensauswahl

Für ein weltweit erfolgreiches CCS erscheinen heute 2 Voraussetzungen unabdingbar:

- Hohe CO₂-Reinheit (Pipeline-Transport, Speichervolumen begrenzt)
- Geringer Wirkungsgradverlust (Kohle-Mehrbedarf, Stromeinbuße)

1	<p>Hohe CO₂-Reinheit!</p> <p><u>In Diskussion:</u></p> <p>→ CO₂ >80 mol% ???</p> <p>→ CO₂ >90 mol% (sinnvolle Arbeitshypothese)</p> <p>→ CO₂ >95 mol% (Aminwäsche als Maßstab)</p>
2	<p>Geringe Wirkungsgradverluste!</p> <p><u>Hypothese für erfolgreiches CCS:</u></p> <p>Die Nationen der Welt werden maximal akzeptieren:</p> <p>→ 10% mehr Kohle-Input oder</p> <p>→ 10% weniger Stromproduktion</p> <p>Wirkungsgrad η ~ 50% (moderne Kohlekraftwerke)</p> <p>→ Max. $\Delta\eta$ = - 5 %-Punkte (CCS-gesamt)</p> <p>Für „Storage“ ist CO₂-Kompression erforderlich:</p> <p>→ $\Delta\eta$ = -3 bis -4 %-Punkte [Literatur-Bandbreite]</p> <p>→ Für „Carbon Capture“ verbleibt:</p> <p>Max. $\Delta\eta$ = -1 bis -2 %-Punkte</p>

Abb. 128: Hauptkriterien für eine weltweit akzeptierte CO₂-Abtrenntechnologie

In Abb. 128 werden diese Forderungen quantifiziert und erläutert. Die Konzeptbewertungen und -entwicklungen im IEF-3 orientieren sich heute an den Arbeitshypothesen:

- Mindestwert der CO₂-Reinheit: 90 mol%
- Höchstwert des Kohle-Mehrbedarfs: 10 %-relativ, woraus folgt:
- Höchstwert des Wirkungsgradverlustes: 5 %-Punkte für den gesamten CCS-Prozess
- Höchstwert des Wirkungsgradverlustes: 1-2 %-Punkte für das "Capture" im Kraftwerk (Rest für die CO₂-Verflüssigung)

Wie schwer die energetischen Anforderungen zu erfüllen sein werden, wird bei Post-combustion-Pilotanlagen mit Amin-Wäschen bereits sichtbar (heute vorzugsweise mit dem Lösungsmittel MEA, Monoethanolamin). Hierzu hat IEF-3 im Rahmen von MEMBRAIN eine Studie durchgeführt. Abb. 129 zeigt die typischen hohen Energieflüsse (Dampf und Strom), die für den Betrieb eines MEA-Kreislaufes einschließlich Regeneration des Lösungsmittels (Freisetzung des CO₂-Gases) mindestens erforderlich sind. Bei älteren (nachgerüsteten) Kraftwerken verursacht die Dampfenahme aus dem Turbinenprozess noch größere Wirkungsgradverluste (bis zu 15 %-Punkte für den gesamten CCS-Prozess).

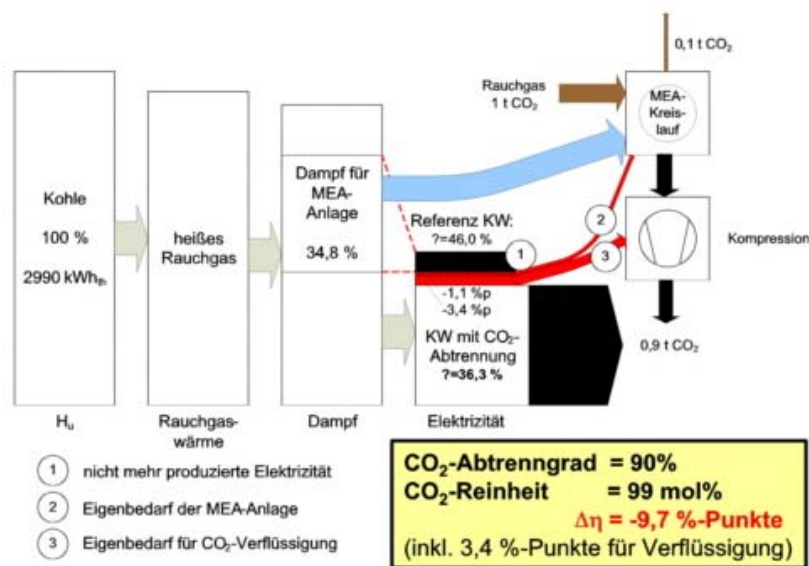


Abb. 129: Post-combustion mit konventioneller CO₂-Abtrennung mittels Aminwäsche (Lösungsmittel wässrige MEA): Energiebilanz des gesamten Kraftwerksprozesses (Bezugsgröße ist 1 t produziertes CO₂ im Rauchgas)

Eine verfeinerte systematische Klassifizierung der zukünftig denkbaren Kraftwerkskonzepte erfolgte in einer 2-dimensionalen Matrix. Diese gilt sowohl für Kraftwerke mit konventioneller Gastrennung als auch für Membran-Kraftwerke. Hierbei werden die 3 CO₂-Abscheide-

prinzipien (Post-combustion, Oxyfuel und Pre-combustion mit den 3 Gastrennaufgaben CO_2/N_2 , O_2/N_2 und H_2/CO_2) auf 3 Basis-Kohlekraftwerke angewendet: DKW (Dampfkraftwerk), IGCC/Standard und IGCC/CO-Shift/ H_2 -Turbine (Abb. 130). Insbesondere wird nun das bisher kaum beachtete "Total-Oxy-IGCC", bei dem neben der Vergasung nun auch die Verbrennung des Kohlegases mit reinem Sauerstoff erfolgt, in der Mitte der Matrix deutlich sichtbar.

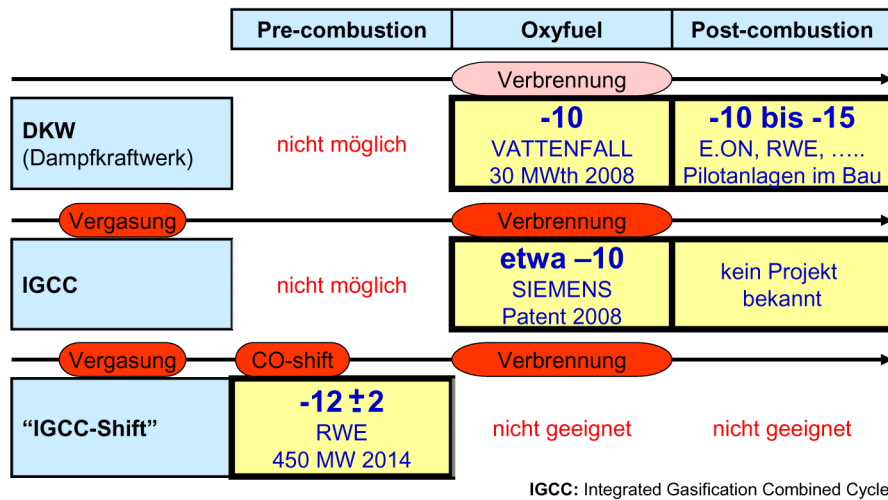


Abb. 130: Klasseneinteilung zukünftiger Kohlekraftwerke mit CO_2 -Abtrennung. In der 3x3-Matrix ist hier die energetische Situation bei heutigen Industrieprojekten mit konventionellen Gastrenntechniken dargestellt. Die Zahlenangaben beziffern die erwarteten Wirkungsgradverluste in %-Punkten (einschließlich CO_2 -Kompression)

Unter den Oxyfuel-Prozessen wird i.a. das beste Kraftwerk der fernerer Zukunft vermutet, weil

- der Verbrennungsprozess als 1-stufiger kompakter Prozess erhalten bleibt und
- bei der Verbrennung mit O_2 erst gar keine Einschleusung von N_2 in den Verbrennungsprozess erfolgt (Verdünnung des CO_2 vermieden).

Beim Einsatz konventioneller Trennverfahren ist heute fraglich, ob Wirkungsgradverluste deutlich unter 10 %-Punkten erreichbar werden (2. Generation nach Definition von E.ON). Heutige Studien und Projekte liefern Wirkungsgradverluste zwischen 10 und 15 %-Punkten (Abb. 130). Hierbei hat das "Capture" (einschließlich vorbereitender Zusatzmaßnahmen wie Dampfzugabe für die CO-Shift bei Pre-combustion) den überwiegenden Anteil.

Membranen dagegen haben zumindest im Prinzip (unter geeigneten Bedingungen) das energetische Potential für die Durchführung von Gastrennprozessen ohne Energieaufwand (absehen von Strömungsdruckverlusten). So wird in der größten Membrananlage der Welt in Pakistan (0,4 km^2 Membranfläche) CO_2 bei der Erdgasförderung unter etwa 100 bar Gesamtdruck mit Polymermembranen abgetrennt, wobei hohe natürliche Triebkräfte für die CO_2 -Permeation zur Verfügung stehen. Das ermöglicht dort den Einsatz von Celluloseacetat-

Membranen mit hoher CO_2/CH_4 -Selektivität, obwohl diese nur eine geringe CO_2 -Permeabilität aufweisen.

Zwar sind in Kraftwerken ausreichende natürliche Triebkräfte originär so nicht vorhanden, dennoch besteht die Hoffnung, durch geschickte verfahrenstechnische Maßnahmen oder auch Kraftwerksmodifikationen ähnlich günstige Bedingungen für den Membraneinsatz im Kraftwerk zu erreichen. Alle 3 Gastrennaufgaben können im Prinzip auch mit Membranen durchgeführt werden. Dabei zeigt sich, dass die Membran-Trennprozesse im Vergleich zu den konventionellen Verfahren sowohl zu geringeren Trennfaktoren (Post-combustion) als auch zu höheren Trennfaktoren (Oxyfuel mit Mischleiter-Membranen) führen können.

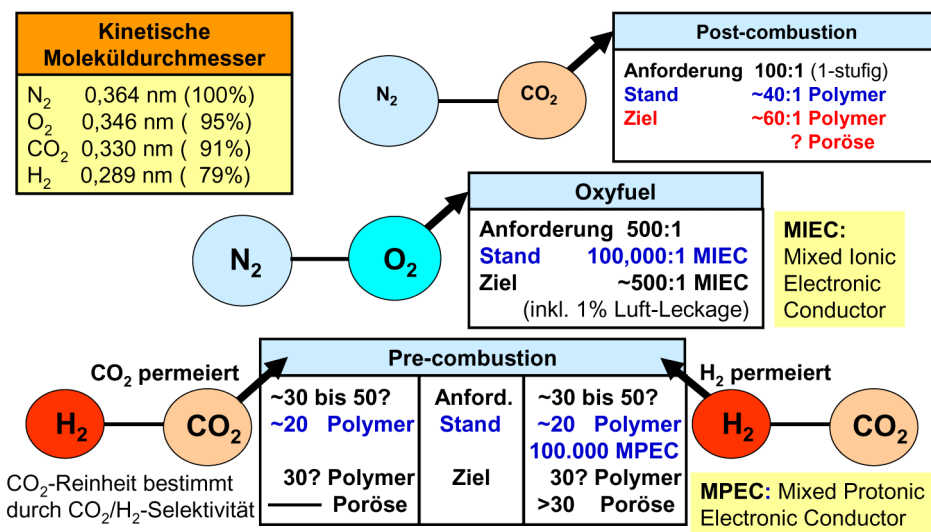


Abb. 131: Membran-Selektivitäten: Anforderungen – Stand der Entwicklung - Ziele in MEMBRAIN (bei hinreichenden Permeabilitäten, Ausnahme: bei protonisch/elektronischen Mischleitern wurden bisher nur geringe Permeabilitäten erreicht)

Eine große Herausforderung besteht zunächst darin, dass die kinetischen Durchmesser der hauptsächlich beteiligten Molekülsorten sehr ähnlich sind (Abb. 131). Deshalb werden die Trennaufgaben vermutlich nur dort mit porösen Membranen zu bewältigen sein, wo nur geringe Membranselektivitäten gefordert werden. Da dies nur bei Pre-combustion der Fall ist, müssen auch andere Membranklassen herangezogen werden. Es ist ein glücklicher Umstand, dass noch 2 weitere Klassen existieren, die sich durch Trennmechanismen auszeichnen, die nicht auf der Molekülgröße beruhen:

- (Organische) Polymermembranen (Trennmechanismus basiert auf Löslichkeit und Diffusion) und
- Ionisch/elektronische bzw. protonisch/elektronische Mischleiter für O_2 - bzw. H_2 -Abtrennung (Trennmechanismus basiert auf der Erzeugung der elektrisch geladenen Spezies Sauerstoffionen bzw. Protonen, wodurch in defektfreien Membranen eine perfekte Selektivität von z. Bsp. 100.000:1 erreichbar ist, so dass die Selektivität eines Membranmoduls allein durch die Fügequalität bestimmt wird)

Ein Ergebnis der Verfahrensanalysen sind Richtwerte für die Selektivitätsanforderungen (Abb. 131). Um die Attraktivität eines Membraneinsatzes und um die Erfolgsaussichten einer Membran-Weiterentwicklung einschätzen zu können, werden diese Richtwerte (Abb. 131) den heutigen und den mittelfristig erreichbar erscheinenden Membranselektivitäten gegenübergestellt (für den jeweils am besten geeignet erscheinenden Membrantyp). Bei Oxyfuel gelangen erhebliche Verunreinigungen vor allem aus dem Kraftwerk (hauptsächlich O_2 und N_2) in das CO_2 . Deshalb ist es in diesem Fall besonders wichtig, die O_2/N_2 -Trennung mit sehr hoher Membranselektivität von z. Bsp. 500:1 durchzuführen, um die weitere N_2 -Verunreinigung auf 1 mol% zu begrenzen.

Bei Post-combustion wird nun die Diskrepanz zwischen Selektivitätsanforderung und deren Erreichbarkeit deutlich. Hier können mittelfristig nur 2-stufige (kaskadierte) Membrananordnungen die Trennaufgabe erfüllen. Energetisch ist dies jedoch außerordentlich nachteilig, da auch die zweite Membran mit Turbomaschinerie (Kompressor und/oder Vakuumpumpe) betrieben werden muss. Hinzu kommt, dass ein geeignetes Spülgas zur Eliminierung der Turbomaschinerie einzig bei Post-combustion heute nicht sichtbar ist. Abb. 132 zeigt typische Selektivitätsanforderungen und den Membranflächenbedarf für ein 1000 MW Kraftwerk in Abhängigkeit vom CO_2 -Abtrenngrad für die CO_2 -Reinheiten 80 und 90 mol%, ermittelt für ein Modell-Rauchgas, das 14 mol% CO_2 und vereinfacht 86 mol% N_2 enthält. Strebt man eine annähernd vollständige CO_2 -Abtrennung an, so werden etwa 10 km² Membranfläche erforderlich, bedingt durch die geringen Triebkräfte der CO_2 -Permeation infolge des geringen CO_2 -Partialdrucks im Rauchgas, der im Trennprozess noch weiter abfällt. Die CO_2 -Flussdichte liegt in der Größenordnung von 0,05 Nm³/m²h.

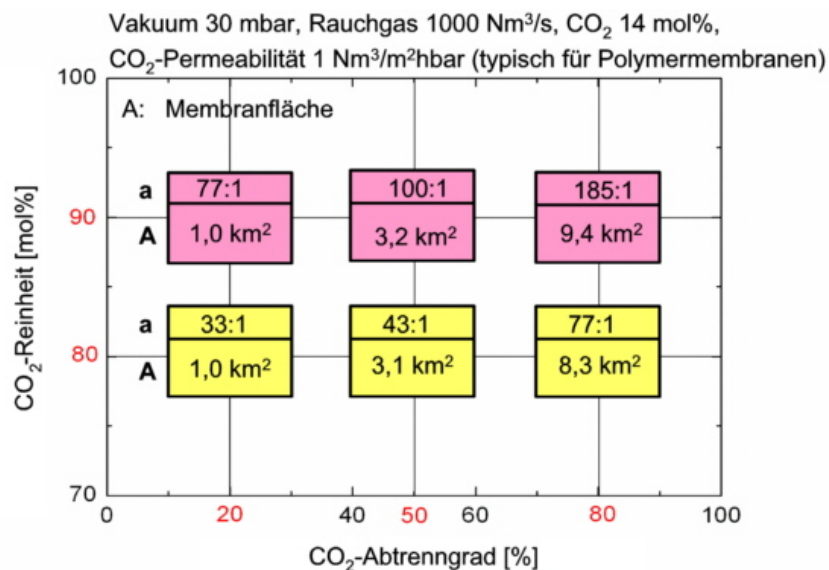


Abb. 132: Post-combustion: Erforderliche Membranselektivitäten a und Membranflächenbedarf für Kraftwerke von ca. 1.000 MW

Bei den Membrankraftwerken eröffnet sich eine dritte Dimension in der Klassifizierung, da verschiedene Maßnahmen existieren zur Erzielung positiver Triebkräfte der Permeation und diese in ihren Auswirkungen auf den Kraftwerksprozess stark differieren. Beispielsweise können die O_2/N_2 -Membranen in Oxyfuel-Dampfkraftwerken in folgenden Betriebszuständen betrieben werden (Abb. 133):

- Feedgas-Kompression (BMW-Projekt OXYMEM)
- Permeatvakuum (Forschungszentrum Jülich-Konzept OXYVAC-JÜL)
- Spülgas auf der Permeatseite (kein Projekt bekannt; sehr geringe Triebkraft am Austritt des Spülgases, wenn diese Maßnahme allein angewandt wird)
- Kombinationen dieser 3 Maßnahmen, z. B. im Konzept OXYCOAL-AC (Kompression der Luft und Rückführung des atmosphärischen CO_2 -Rauchgases als Spülgas)

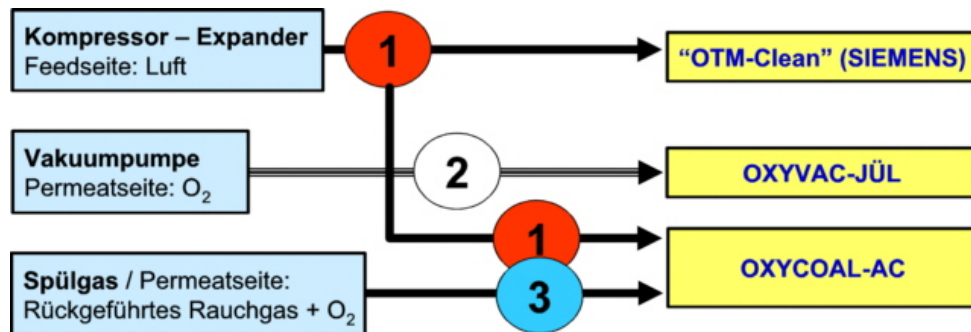


Abb. 133: Drei verfahrenstechnische Maßnahmen stehen für die Triebkrafterzeugung der Permeation bzw. deren Steigerung zur Verfügung. In der Kraftwerksklasse Oxyfuel/Dampfkraftwerk werden alle verfolgt

4.4.2 Beschreibung des Verfahrenskonzeptes „OXYVAC-JÜL“

Oxyfuel-Prozesse zeichnen sich durch eine sehr einfache CO_2 -Abtrennung nach Verbrennung mit reinem Sauerstoff aus. Verbrennung in reinem Sauerstoff liefert als Verbrennungsprodukte nur CO_2 und Wasserdampf, der beim Abkühlen des Gasgemisches durch Kondensation vom CO_2 getrennt werden kann. VATTENFALL entwickelt die Oxyfuel-Kraftwerkstechnik mit konventioneller O_2 -Abtrennung aus der Luft (kryogene LZA). Ausgangspunkt der Membran-Kraftwerkslinie ist das seit einigen Jahren verfolgte Konzept OXYCOAL-AC mit den 2 verfahrenstechnischen Maßnahmen Luft-Kompression und CO_2 -Rauchgas-Spülung zur Erzielung hoher Triebkräfte. Daraus ergibt sich der Vorteil hoher lokaler O_2 -Partialdruckverhältnisse von typischerweise 20:1 (4 bar/0,2 bar) und höher. Andererseits ergibt sich aus Druckbetrieb und Rauchgas-Membranspülung eine Vielzahl von Nachteilen:

- Hohes Druckgefälle Feedseite/Permeatseite führt zu sehr hohen Stabilitätsanforderungen an den Membranmodul und den Hochtemperatur-Rekuperativ-Wärmetauscher für die Luftvorwärmung.
- Reste der Verbrennungsprodukte gelangen an die Permeatseite der Membran

- Die permeatseitige CO₂-Atmosphäre limitiert die Membranwahl (Barium-haltige Perowskit-Membranen zeigen höchste O₂-Flussdichten, weisen aber in CO₂-Atmosphäre Stabilitätsprobleme auf).

Bei OXYVAC-JÜL handelt es sich um einen neuen Oxyfuel-Prozess, bei dem alle diese Nachteile vermieden werden (Abb. 134):

- Die Feedseite der O₂-Membran wird mit atmosphärischer Luft betrieben. Die Vorwärmung erfolgt über nahezu den gesamten Temperaturbereich rekuperativ (typischerweise 20 - 700 °C). Nur eine geringe Erdgas-Zufuhr für eine End-Vorwärmung (700 - 800 °C) wird erforderlich (eine Alternative ist die End-Vorwärmung der Luft im Dampferzeuger). Sinnvolle Membrantemperaturen liegen aus heutiger Sicht zwischen 700 und 1.000 °C.
- Auf Spülung der Membran-Permeatseite mit rückgeführtem Rauchgas wird verzichtet, da dieses CO₂ und Reste an Verbrennungsprodukten aus der Kohleverbrennung enthält.

Entsprechend muss nun zwangsläufig die Permeatseite mit Vakuum beaufschlagt werden, um auf dieser Membranseite niedrigere O₂-Partialdrücke im Betrieb zu realisieren als auf der Feedseite vorhanden sind. Nach dem Stand der Membrantechnik kann großtechnisch ein Vakuum-Druckniveau von 50 mbar mit einer Vakuumpumpe in einem Membranmodul sinnvoll realisiert werden (Angabe der Fa. BORSIG für Polymermembranen). Diese leitet den Sauerstoff dann mit Atmosphärendruck in den Oxyfuel-Block.

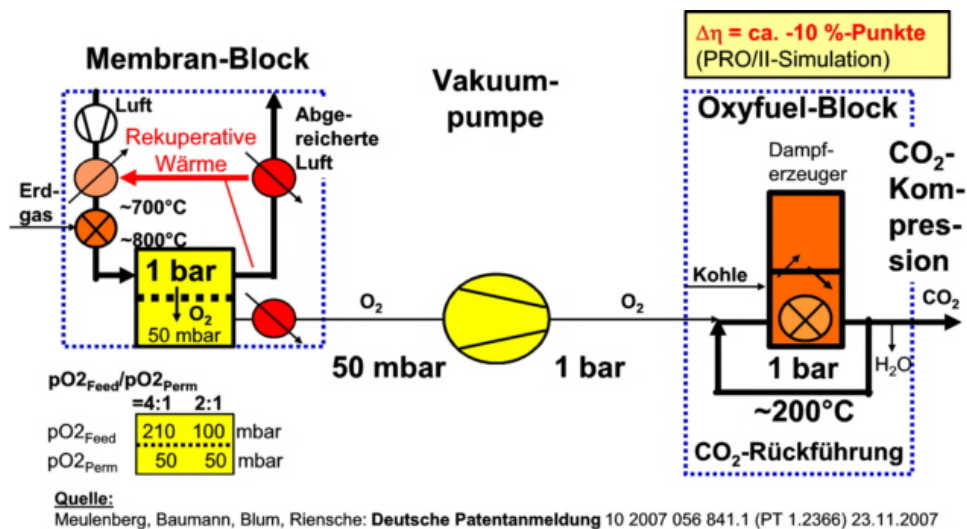


Abb. 134: OXYVAC-JÜL: Triebkrafterzeugung für die O₂-Permeation durch Permeatvakuum. In der Basisvariante erfolgt die Endvorwärmung der Luft mittels Erdgasfeuerung

Im Vergleich zum OXYCOAL-AC-Konzept treten nun geringere O₂-Partialdruckverhältnisse an der Membran auf von typischerweise 2:1 bis 4:1 (210 mbar/50 mbar), was nachteilig geringere O₂-Flussdichten zur Folge hat.

Orientierende Messungen des O_2 -Flusses wurden an einem Barium-haltigen Perowskiten (BSCF) im IEF-1 durchgeführt. Dabei wurde der Vakuumdruck von 50 mbar näherungsweise simuliert durch die Einstellung von O_2 -Partialdrücken auf etwa 50 mbar mittels Helium-Spülgas. Eine O_2 -Flussdichte von ca. $1 \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$ wurde gemessen (ca. $5 \text{ Nm}^3/\text{m}^2\text{h}$ für O_2 -Partialdruckverhältnisse entsprechend OXYCOAL-AC). Für ein 1000 MW Kraftwerk OXYVAC-JÜL entspricht dies einem Membranflächenbedarf von etwa $0,5 \text{ km}^2$ (etwa um den Faktor 20 geringer als bei Post-combustion und Faktor 5 höher als bei OXYCOAL-AC). In Deutschland sind rund 100 GW Kraftwerksleistung installiert. Würde man diese Kraftwerke durch OXYVAC-JÜL-Kraftwerke ersetzen und die Membranfläche auf die Anzahl der Einwohner beziehen, so ergäbe sich ein O_2 -Membranflächenbedarf von etwa $0,5 \text{ m}^2/\text{Einwohner}$.

Die O_2 -Erzeugung ist nun stofflich nicht mehr integriert in den Oxyfuel-Verbrennungsprozess. Das bedeutet für die Entwicklung des Gesamtkraftwerkes:

- Der O_2 -Membran-Block kann separat entwickelt werden, wobei lediglich der Membran-Modul heute noch nicht verfügbar ist.
- Nach Entwicklung des Oxyfuel-Blockes z. Bsp. bei VATTENFALL (zunächst mit der LZA), wobei ausschließlich verfügbare Kraftwerkskomponenten aneinander angepasst werden, kann der Zusammenschluss zum Membrankraftwerk OXYVAC-JÜL erfolgen. Orientierende Simulationsrechnungen mit dem Anlagenprogramm PRO/II lassen einen Wirkungsgradverlust von ca. 10%-Punkten erwarten.

4.4.3 Beschreibung des Verfahrenskonzeptes „IGSWEEP-JÜL“

Am Kohlevergasungs-Kraftwerk (IGCC) konnte ein grundsätzlich neuer Verfahrensansatz entwickelt werden, bei dem sich ein speziell für die H_2 -Membran modifiziertes IGCC nun durch besondere Merkmale auszeichnet:

- Luftzahl-Absenkung von ca. 3 auf nahezu 1 führt zu einem Rauchgas, das anstatt ca. 12 mol% O_2 nur noch sehr wenig Sauerstoff enthält.
- Die nun fehlende Frischluftmenge (zur Kühlung des Gasturbinenbrenners) wird ersetzt durch rückgeführtes O_2 -armes N_2 -Rauchgas.

Nach der Turbinen-Kompressionsstufe (nun „Tandemkompression“ von Frischluft und rückgeführtem N_2) kann dieses rückgeführte N_2 -Rauchgas nun auf einem Umweg ohne zusätzlichen Energieaufwand zur Membran geleitet werden. Dort erfolgt eine starke Spülung (engl. sweep) der Membran-Permeatseite mit diesem Membran-verträglichen Druckgas. Auf diese Weise wird die Triebkraft für die H_2 -Permeation sowie die Membranintegration in den nachfolgenden auf hohem Druckniveau betriebenen GuD-Kraftwerksprozess ohne energieaufwändige H_2 -Rekompression realisiert. Zusätzlich wird ein weiterer entscheidender Vorteil erschlossen. Nun werden höchste H_2 -Abtrenngrade realisierbar, da das Spülgas am Eintritt in die Membran (im Gegenstrom mit dem Feedgas) noch kein H_2 enthält, während bei allen bisher bekannten Konzepten mit H_2 -Rekompression ein von Null verschiedener einheitlicher H_2 -Partialdruck auf der Permeatseite vorliegt und somit die Triebkraft der Permeation insbesondere am kritischen Ende des H_2 -Trennprozesses empfindlich schmälert.

IGSWEEP-JÜL erscheint mittelfristig realisierbar, vorausgesetzt

- ein Kraftwerksbauer entwickelt das IGCC in der modifizierten Betriebsweise und

- ein Membranentwickler ertüchtigt und verbessert Polymermembranen, die bereits heute eine vielversprechende H_2/CO_2 -Selektivität von ca. 20:1 aufweisen.

Für dieses erste Membrankraftwerk der 2. Generation (keine Kompressoren in der Membranumgebung) wurde ein Wirkungsgradverlust von ca. 7 %-Punkten ermittelt. Für das Standard-IGCC wird mittelfristig ein Wirkungsgrad von mindestens 50 % vorausgesagt. Somit würde IGSWEEP-JÜL mit mindestens 43 % Wirkungsgrad CCS ermöglichen, was dem Stand heutiger moderner Dampfkraftwerke (ohne CO_2 -Abtrennung) entspricht.

4.4.4 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. L. Blum	6709 l.blum@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Verfahrenstechnik Brennstoffzellen
R. Menzer	6708 r.menzer@fz-juelich.de	Anlagensimulation, Kraftwerkstechnik, Verfahrensanalysen, Pre-combustion
J. Nazarko	3742 j.nazarko@fz-juelich.de	Anlagensimulation, Kraftwerkstechnik, Aminwäschen, Oxyfuel-Prozesse
Dr. E. Riensche	6689 e.riensche@fz-juelich.de	Anlagensimulation, Kraftwerkstechnik, CO_2 -Abtrennung
Dr. Dr. L. Zhao	4064 l.zhao@fz-juelich.de	Membranprozesse, Anlagensimulation, CO_2 -Sequestrierung, Post-combustion

4.4.5 Wichtige Veröffentlichungen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Gestel, T. van; Meulenbergh, W.A.; Bram, M.; Riensche, E.; Blum, L.; Grube, Th.; Menzer, R.

Gasseparations-Membranen mit nanostrukturierten Funktionsschichten für die CO₂-Abtrennung bei Post-combustion Capture und die H₂/CO₂-Trennung bei Pre-combustion Kohlekraftwerken

Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Band 12, ISBN 978-3-89336-533-3, Essen, 20.–21. Februar 2008.

Einen signifikanten Beitrag zur Reduzierung der CO₂-Emissionen kann die langfristige Speicherung von Kohlendioxid leisten, das bei der Verbrennung von Kohle in Kraftwerksprozessen entsteht (Carbon Capture and Storage – CCS). In Betracht kommt auch die Technik der Kohlevergasung, bei der die Kohle zunächst in ein Brenngas (H₂ und CO) verwandelt wird (Integrated Gasification Combined Cycle – IGCC).

Nachdem die zwischen 1994 und 1997 in Betrieb genommenen 4 Demoanlagen keine ökonomischen oder umweltbezogenen Vorteile nachweisen konnten, hat sich die Situation mit der Einführung des Emissionszertifikatehandels im Jahre 2005 grundlegend geändert:

zum einen kann eine CO₂-Abtrennung bei den originären IGCC-Eigenschaften (hoher Druck, geringe Volumenströme, hohe relevante Gaskonzentrationen nach CO-Shift) unter den denkbar günstigsten Bedingungen erfolgen und zum anderen kann (optional) Wasserstoff als Kohleprodukt CO₂-frei erzeugt werden, wenn man (teilweise) auf eine Verstromung verzichtet. Diese Vorteile haben weltweit zu neuen Kohlevergasungsprojekten geführt.

Neben dem Einsatz konventioneller physikalischer CO₂-Wäschen kommt auch eine Anwendung von H₂-Membranen in Betracht, wobei konzentriertes „reines CO₂“ auf der Retentatseite verbleibt. Dieses steht bereits unter Druck und kann unmittelbar weiter komprimiert und dadurch verflüssigt werden. Der Wasserstoff dagegen hat bei der Permeation an Druck verloren und muss (unter Energieaufwand!) rekomprimiert werden, es sei denn geeignete Druck-Spülgase sind im IGCC vorhanden und können direkt der Permeatseite der Membran zugeführt werden (bzw. werden hierfür konditioniert).

Dieser Beitrag beschreibt neben den orientierenden verfahrenstechnischen Analysen, die dazu im IEF-3 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt werden, insbesondere die Arbeiten des IEF-1 zur Entwicklung gradierter poröser Membranstrukturen für die H₂/CO₂-Trennung. Eine Parallelentwicklung erfolgt für den Membraneinsatz bei der CO₂/N₂-Abtrennung aus Rauchgasen (Test unter realen Kraftwerksbedingungen geplant). Die Herausforderungen sind die Realisierung stabiler mechanischer Übergangsstrukturen von makroporösen Substraten auf schließlich nanoporöse TiO₂/ZrO₂-Funktionsschichten mittels geeigneter Zwischenschichten sowie die Erzielung hoher H₂- bzw. CO₂-Permeabilitäten (durchgängige Porosität der Nanostrukturen, keine Porenblockade durch Dampfmoleküle, sehr dünne Top-layer-Schicht) bei gleichzeitig ausreichender Selektivität H₂ gegen CO₂ bzw. CO₂ gegen N₂. Die dazu erforderlichen gleichförmigen Nanoporen ergeben sich aus engen Verteilungen der Partikel- und Nanopartikelgrößen. Diese wiederum werden erzielt mit den „Nanostruktur-Baukasten-Tools“:

variable Herstellungsrouten (u.a. Sol-Gel) und variable TiO₂/ZrO₂-Mischungsverhältnisse.

Nazarko, J.; Zhao, L.; Riensche, E.; Blum, L.

Stoffliche und energetische Analyse der CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas eines Kohlekraftwerkes mit CO₂/N₂-selektiven Membranen

Emissionsminderung 2008, VDI-Tagung, Nürnberg, 9.-10. April 2008, VDI-Berichte 2035, 233-236.

Die Separierung des Treibhausgases CO₂ kann über drei verschiedene Kraftwerkskonzepte erreicht werden. Diesen liegen folgende Gastrennungen zugrunde:

- Post-combustion capture (CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas mittels der CO₂/N₂-Trennung)
- Oxyfuel-Prozesse (CO₂-Anreicherung im Rauchgas durch die Verbrennung in Sauerstoffatmosphäre, die durch Luftzerlegung mittels O₂/N₂-Trennung erzeugt wird) sowie
- Pre-combustion capture (CO₂-Anreicherung im Synthesegas mit der anschließenden H₂/CO₂-Trennung).

In allen drei Fällen kann die Gasseparation prinzipiell auch über Membranen erfolgen. Im Forschungszentrum Jülich wird an der Entwicklung geeigneter anorganischer poröser und dichter (ionisch oder protonisch/elektronischer Mischleiter) Membranen gearbeitet. Begleitend werden zukünftige Kraftwerkskonzepte mit den Schwerpunkten Post-combustion und Oxyfuel entwickelt und analysiert. Die verfolgten Konzepte unterscheiden sich durch die Betriebsbedingungen an der Membran und die entsprechenden verfahrenstechnischen Membranumgebungen (feedgas- und permeatseitiges Druckniveau, Membrantemperatur, gestufte Membranen und andere). Für eine CO₂-Abtrennung mit Membran aus dem Rauchgas eines Kohlekraftwerkes liegen in der Literatur noch keine detaillierten Analysen vor, so dass hier Forschungsbedarf besteht.

Zhao, L.; Riensche, E.; Menzer, R.; Blum, L.; Stolten, D.

A parametric study of CO₂/N₂ gas separation membrane processes for post-combustion capture

Journal of Membrane Science 325, 284-294 (2008).

Capture of CO₂ from flue gases produced by the combustion of fossil fuels and biomass in air is referred to as post-combustion capture. Chemisorbent processes are considered to be the most feasible method and are already at an advanced stage of development, but gas separation membranes are attracting more and more attention as a possible alternative. This paper describes a detailed parametric study of mass and energy balances for a simulated single membrane process. Typical operating conditions (CO₂ concentration in the flue gas, pressure and temperature, etc.) together with the influence of the membrane quality (permeability, selectivity) and membrane area on membrane performance (CO₂ separation degree and CO₂ purity) are simulated over a wide range of parameters.

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. E. Riensche	1.2327	Vorrichtung und Verfahren zur CO ₂ -Abtrennung aus einem Prozessgas
Dr. E. Riensche	1.2328	Vorrichtung und Verfahren zur CO ₂ -Abtrennung aus einem Prozessgas
J. Nazarko	1.2341	Vorrichtung und Verfahren zur Reduzierung von CO ₂ -Emissionen aus den Abgasen von Feuerungsanlagen
Dr. E. Riensche	1.2366	Membran-Kraftwerk und Verfahren zum Betreiben eines solchen
R. Menzer	1.2381	IGCC-Kraftwerk mit Rauchgasrückführung und Spülgas
J. Nazarko	1.2382	Feuerungsanlage und Verfahren zum Betreiben einer solchen
Dr. E. Riensche	1.2405	IGCC-Kraftwerk mit Rauchgasrückführung und Spülgas

erteilte Patente:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. E. Riensche	1.2122	Verfahren zur Erzeugung von Strom und Wärme



5



Ausblick

Ausblick auf zukünftige FuE- Vorhaben

- Zukünftige FuE-Arbeiten im Rahmen der zweiten Phase der programmorientierten Förderung der HGF

5.1 Zukünftige FuE-Arbeiten des IEF-3 im Rahmen der zweiten Phase der programmorientierten Förderung der HGF

Herausforderungen und Ziele

Die Energieforschung stellt heute eine der größten wissenschaftlichen Herausforderungen dar, um absehbaren Engpässen in der Energieversorgung zu begegnen. Das schnelle Bevölkerungswachstum und die rasante Industrialisierung von aufstrebenden Staaten wie Indien und China werden den globalen Energieverbrauch künftig drastisch steigern und schwerwiegende Auswirkungen auf unser fragiles Umwelt- und Klimasystem mit sich bringen. Zudem wird eine zunehmende Verknappung von fossilen Primärenergieträgern die Importabhängigkeit Deutschlands und Europas von ressourcenreichen Ländern weiter verstärken.

Primäres Ziel der Energieforschung muss es daher sein, durch neue Strategien und Techniken eine weitgehend unabhängige sowie ökologisch und ökonomisch nachhaltige Energieversorgung zu gewährleisten, die den Bedürfnissen künftiger Generationen gerecht wird. Zudem sind die Güter der Energietechnik schon heute ein wesentlicher Träger von Exporterfolgen, stärken so die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen Industrie und tragen zum Erhalt und der Stärkung von Arbeitsplätzen bei.

In der Strategie der Helmholtzgemeinschaft Deutscher Groforschungseinrichtungen (HGF) für den Bereich Energie sollen langfristig alternative, leistungsfähige und dauerhaft nutzbare Energiequellen und Umwandlungsmethoden erschlossen werden, die Energieträger mit begrenztem Zeithorizont substituieren können. Es sollen gleichzeitig innovative Technologien zur rationellen und effektiven Umwandlung, Speicherung und Nutzung von primären und alternativen Energieformen entwickelt werden. Diese ermöglichen eine drastische Senkung des globalen Energieverbrauchs und damit einhergehend eine erheblich verbesserte Ressourcenausbeute. Mit diesem Themengebiet befassen sich die Wissenschaftler der am Programm „Rationelle Energieumwandlung und –nutzung (REUN)“ beteiligten HGF-Zentren. Die Eckpunkte des REUN-Programms für den Zeitraum 2010 – 2014 – dies entspricht der zweiten Phase der programmorientierten HGF-Förderung - sind von den im Programm aktiven Zentren entworfen worden und werden einem Begutachtungsprozess mit hochrangiger, internationaler Besetzung zugeführt.

Programmstruktur und beteiligte Zentren

Am Programm „Rationelle Energieumwandlung und –nutzung“ sind das Forschungszentrum Jülich, das Forschungszentrum Karlsruhe und das DLR beteiligt. Das Programmbudget in Vollkosten beläuft sich auf ca. 47 Mio. Euro, wobei ca. 45 % der Summe dem Forschungszentrum Jülich zur Verfügung steht, während dem Forschungszentrum Karlsruhe ca. 31 % und dem DLR ca. 24 % des Budgets zugeteilt sind. Das Programm gliedert sich in fünf Themen: „Brennstoffaufbereitung und Gasreinigung“, „Kraftwerke“, „Brennstoffzelle“, „Supraleitung“, und „Energieeffiziente Prozesse“. Diese Struktur beschreibt ganzheitlich die Prozesskette von der Energiegewinnung aus primären, alternativen und Ersatzbrennstoffen bis hin zur energetischen Nutzung aller bei diesen Prozessen anfallenden Energieströme. Eine Übersicht über die eingesetzten Personenjahre der drei Zentren in den verschiedenen Themenfeldern findet sich in Tab. 5.

Basierend auf dem heutigen Primärenergiemix und den Szenarien der Zukunft sind der Ausbau des Anteils der regenerativen Energieträger sowie die rationelle Nutzung fossiler Primär-

energieträger und fester Abfallstoffe unverzichtbar. Die Arbeiten im REUN-Programm konzentrieren sich deshalb auf die Erhöhung des Nutzungsgrads bestehender Kraftwerksysteme, Brennstoffzellen und anderer Energie-umwandelnder Prozesse, sowie die Entwicklung neuer, effizienter, emissionsarmer Kraftwerkskonzepte, die die Nutzung von bio- und kohlestämmigen alternativen Brennstoffen ermöglichen. Die Jülicher Beiträge zum Themenfeld Brennstoffzellen werden im Folgenden vorgestellt.

Programm/Themenfelder	DLR	FZJ	FZK
Rationelle Energieumwandlung und -nutzung	90 PJ	172 PJ	118 PJ
Brennstoffaufbereitung und Gasreinigung	-	-	42 PJ
Kraftwerke	58 PJ	52 PJ	16 PJ
Brennstoffzelle	25 PJ	120 PJ	-
Supraleitung	-	-	25 PJ
Energieeffiziente Prozesse	7 PJ	-	35 PJ

Tab. 5: Im REUN-Programm pro Zentrum und Thema eingesetzte Personenjahre (nur Grundfinanzierung)

Brennstoffzellen

Brennstoffzellen wandeln chemische Energie mit außergewöhnlich hohem Wirkungsgrad direkt in Elektrizität und übertreffen damit konventionelle Anwendungen bei der stationären, dezentralen Stromerzeugung sowie im Transportsektor für den Antrieb und die Bordstromerzeugung. Darüber hinaus ist die Stromerzeugung durch Brennstoffzellen in Bezug auf lokale Emissionen inhärent umweltschonend und bietet durch Wirkungsgradsteigerungen und den Wechsel auf andere Brennstoffe die Möglichkeit zu einer beachtlichen Reduktion der CO₂-Emissionen. Da Brennstoffzellen in der chemischen Umwandlungskette letztlich auf Wasserstoff angewiesen sind, stellen sie ein entscheidendes Element auf dem Weg zu einer kohlenstoffarmen Zukunft dar.

Die HGF-Forschungsaktivitäten sind auf die Festoxid-, Direktmethanol- und Hochtemperatur-Polymer-Brennstoffzellen sowie Reformers ausgerichtet. Anwendungen zielen auf dezentrale Kraftwerke sowie die Anbord-Stromerzeugung für die Traktion kleiner Fahrzeuge und für die Versorgung von Nebenaggregaten. In diesem Programm werden Zellen, Stacks und Systeme für die oben genannten Anwendungsfelder entwickelt. Die damit verbundenen Aufwendungen umfassen neben der Verbesserung der Lebensdauer, der dynamischen Betriebstauglichkeit und der generellen Robustheit auch die Reduzierung der Kosten. Fertigungstechniken und Qualitätsmanagementwerkzeuge werden zusätzlich zu analytischen Werkzeugen zur Lebensdauervorhersage und insbesondere zur Aufklärung von Strukturwirkungsbeziehungen entwickelt.

5.1.1 Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFCs) für die leichte Traktion

Ziel der Arbeiten ist die Entwicklung von DMFC-Energiesystemen für die leichte Traktion z.B. im Bereich Material Handling, die baulich und energetisch den vorhandenen Pb-Akkumulator ersetzen können. Die Voraussetzungen für diese Substitution sind:

- das DMFC-System muss wasserautark mit einem Gesamtwirkungsgrad von mehr als 25 % bei Umgebungstemperaturen von bis zu 35 °C betrieben werden können,
- im Laufe einer Betriebszeit von mindestens 5.000 h darf die Leistungsminderung nicht mehr als 25 % betragen,
- die Gesamtkosten des DMFC-Systems müssen weiter reduziert werden.

Die Schwerpunkte der Arbeiten bilden die Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades und der Leistungsdichte des Brennstoffzellensystems, die Identifizierung von Degradationsmechanismen im Stack und deren Vermeidung, die Reduzierung der Werkstoff- und Herstellkosten für MEA- und Stackkomponenten bei gleichzeitiger Erhöhung der Qualität und Reproduzierbarkeit, hochintegrierte Anlagentechnik und die optimale Einbindung der Brennstoffzelle in Energiesysteme sowie die Realisierung eines wasserautarken Systembetriebs. Wichtige flankierende Aktivitäten fallen in den Bereich der Modellierung der relevanten Transportvorgänge in sensiblen Komponenten der MEA und des Stack, der Analytik im Rahmen von Untersuchungen zu Strukturwirkungsbeziehungen von Funktionsschichten und der ortsaufgelösten elektro- und physikochemischen Charakterisierung von Brennstoffzellenkomponenten.

5.1.1.1 MEA Entwicklung

Durch den Einsatz neuer Materialien (Katalysator, Membran, Diffusionsschicht) und die weitere Optimierung der Medien- und Stromverteilung in den Elektroden soll der Wasser- und Methanoldurchtritt von der Anoden- zur Kathodenseite reduziert und der Zellwirkungsgrad erhöht werden. Durch die geplanten Arbeiten im Bereich Analytik, Modellierung und Simulation soll ein tieferes, grundlegendes Verständnis der physikalisch-chemischen Abläufe erlangt werden. Dieses Verständnis ist zum einen für die Verringerung der benötigten Edelmetallbelegung bei gleichzeitig gesteigerter Leistungsfähigkeit der MEAs und zum anderen für das Verständnis von Alterungseffekten in Brennstoffzellenkomponenten dringend erforderlich. Die erzielten Ergebnisse fließen dann unmittelbar in die Weiterentwicklung der jeweiligen Komponenten ein. Nach dem bisherigen Erkenntnisstand verändern sich die Eigenschaften der Brennstoffzellenelektroden bei stationärer Betriebsweise anders als im dynamischen Betrieb. In Bezug auf die Langzeitstabilität wird daher auch die Untersuchung der elektrochemischen Reaktionen in Einzelzellen und Stacks im dynamischen Betrieb weiter in den Fokus der Arbeiten rücken.

5.1.1.2 Analytik

Physiko-chemische Analysemethoden werden genutzt, um Fragen zur Strukturwirkungsbeziehung einer DMFC-MEA zu klären. Einer der entscheidenden Aspekte für eine Visualisierung der Mikrostruktur von DMFC-Komponenten bis hinunter in den Nanometermaßstab ist eine artefaktfreie Probenpräparation von spröden, nassen Polymeren. Ziel ist es, ein vertieftes grundlegendes Verständnis der physikochemischen Prozesse in Brennstoffzellenkomponenten zu erlangen und dieses für die Entwicklung von Maßnahmen zu nutzen, die

ihre Leistung erhöhen und Alterungsphänomene reduzieren. Die folgenden Methoden werden dazu verwendet:

- Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der Morphologie und Elementverteilung innerhalb von Membranen, Katalysatorschichten und MEAs werden wichtige Informationen im Hinblick auf die Identifizierung der vorherrschenden Degradationsmechanismen liefern.
- reproduzierbare Fertigung von MEA-Querschnitten mithilfe des Ionenstrahl-Herstellungsverfahrens.
- orts aufgelöste Messungen der Stromdichteverteilung durch Magnetotomographie und Messungen mithilfe von segmentierten Zellen werden es ermöglichen, die Schwachpunkte der Komponenten unter Betriebsbedingungen zu bestimmen.
- Experimente mit orts aufgelöster Massenspektrometrie und Nano-XPS an gealterten Stack-MEAs lassen Rückschlüsse auf lokale Alterungseffekte während des Systembetriebs zu.
- physikalische Eigenschaften müssen durch Porosimetrie, mechanische und rheologische Tests sowie Bewitterungsexperimente bestimmt werden, um die Erfüllung der Anforderungsprofile potentieller Materialien zu gewährleisten und Möglichkeiten zur Steigerung der Leistungsfähigkeit von bereits im Einsatz befindlichen Materialien aufzuzeigen.

5.1.1.3 Fertigungstechniken

Mit Hilfe neuer, automatisierter Fertigungstechniken für Komponenten der MEA werden wichtige Beiträge zur Qualität, Reproduzierbarkeit und zur Reduzierung der Werkstoff- und Herstellkosten geleistet. Dabei wird je nach Eigenschaften der eingesetzten Materialien der Fertigungsprozess darauf abgestimmt. Eine weitere Steigerung der Zuverlässigkeit und Lebensdauer von Brennstoffzellen wird durch die Entwicklung von automatisierten Fertigungs- und Assemblierungstechniken für Zell- und Stackkomponenten in Kombination einer geeigneten Prozesskontrolle erreicht.

5.1.1.4 Stack-Entwicklung

Die Arbeiten konzentrieren sich hier auf die Untersuchung der Strömungsführung im Stack (Zweiphasenströmung bei kleinen Überschüssen) und auf mögliche Wechselwirkungen zwischen den Zellen. Im Hinblick auf die Fertigung steht die Weiterentwicklung kostengünstiger Herstellungsverfahren im Vordergrund. Ziel ist es bei niedrigen Herstellungskosten eine homogene Druckverteilung in der Zelle und gute Maßhaltigkeit der Strömungsverteilerstrukturen zu gewährleisten.

5.1.1.5 Systementwicklung und -verifizierung

Durch experimentelle Arbeiten zur Kondensation unter Inertgasbeteiligung in Kombination mit Modellbildung werden hocheffiziente, kompakte Wasserrückgewinnungssysteme entwickelt, die für einen wasserautarken Betrieb unerlässlich sind. Die Emissionen des Brennstoffzellensystems werden durch die Ermittlung geeigneter Betriebsparameter und gegebenenfalls durch die Entwicklung von kompakten Abgasreinigungssystemen auf ein

Minimum reduziert. Aufbau und Praxistest marktnaher Funktionsmuster sind Ziele eines gemeinsamen Entwicklungsprojektes mit einem Industriekonsortium.

5.1.2 Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (> 160 °C) für die Anbord-Stromversorgung

Das Forschungszentrum Jülich wird eine HT-PEFC-Stacktechnologie im Leistungsbereich von 5 – 50 kW_{el} innerhalb von fünf Jahren entwickeln und diese für Feldversuche präparieren. Um dies zu erreichen, werden wir die am Forschungszentrum Jülich mithilfe von Modellierung und Simulation entwickelten graphitischen HT-PEFC-Stacks weiterentwickeln. In den Stacks werden kommerzielle und am Forschungszentrum entwickelte MEAs (engl. membrane electrode assemblies) eingesetzt. Zusätzlich zu elektrochemischen Untersuchungen, spielen die Analyse und Modellierung für die Realisierung der geplanten Ziele eine wichtige Rolle.

5.1.2.1 MEA Entwicklung

Die Hauptkomponenten in Zellen und Stacks sind MEAs, die zum Beispiel kommerziell von der BASF zur Verfügung gestellt werden. Die MEA-Entwicklung am Forschungszentrum Jülich zeigt, dass es möglich ist, eine kosteneffektive Alternative mit vergleichbarem Leistungsverhalten zu entwickeln. Von einem Zulieferer produzierte ABPBI-Membranen (Poly-2,5-Benzimidazole) werden als Ausgangsmaterial benutzt. Die Membran wird mit Phosphorsäure dotiert, wenn die MEA mithilfe von am Forschungszentrum Jülich entwickelten Gasdiffusionselektroden assembliert wird. MEAs werden derzeit im Labormaßstab hergestellt. Die Entwicklungsziele sind:

- Die Weiterentwicklung der Beschichtungstechnik über den Labormaßstab hinaus: Am Ende der geplanten Periode von fünf Jahren werden die MEAs in automatisierten Beschichtungs- und Assemblierungsverfahren hergestellt. In dieser Phase sollten wir in der Lage sein, die Technologie direkt auf industrielle Unternehmen zu übertragen.
- Eine Erhöhung der Leistungsdichte: Der Schwerpunkt wird auf der Reduzierung der Kathodenverluste liegen, die durch Phosphationenanlagerung an den Katalysatoren verursacht werden.
- Eine Erhöhung der Lebensdauer: Untersuchungen werden sich auf die Kohlenstoffkorrosion unter zyklischen Betriebsbedingungen konzentrieren. Durch Agglomeration und Migration verursachte Veränderungen in den Katalysatorstrukturen werden ebenfalls untersucht. Strukturelle Veränderungen werden im Jülicher Brennstoffzellenlabor analysiert.

5.1.2.2 Stackentwicklung

Die Ziele der Stackentwicklung sind:

- Die Entwicklung von ölgekühlten Stacks im Leistungsbereich von 5 – 25 kW_{el} und luftgekühlten Stacks bis zu 5 kW_{el} mit hoher gravimetrischer und volumetrischer Leistungsdichte.
- Eine Erhöhung der Lebensdauer durch den Aufbau eines grundlegenden Verständnisses der ablaufenden Degradationsprozesse und der anschließenden Anwendung

dieses Wissens in Technologien, die die Lebensdauer und die parallele Entwicklung von geeigneten Betriebsführungsstrategien verbessern.

- Eine Reduzierung der Stackkosten durch die Optimierung von Materialien und die Entwicklung von automatisierten Herstellungsmethoden für Komponenten und Stacks.

5.1.2.3 Analytik

Die Nutzung von Analysemethoden zur Charakterisierung von HT-PEFCs erlaubt es uns zum Beispiel, die Austragung von Phosphorsäure während des Zellbetriebs der am Forschungszentrum Jülich entwickelten MEAs zu bestimmen. Die durch das Potential verursachten Degradationseffekte des Katalysators und die Kohlenstoff-Korrosionsphänomene sind sogar dominanteren Faktoren. Die Analyse wird verwendet, um die Strukturwirkungsbeziehung innerhalb der MEAs zu erklären. Ziel ist die Erhöhung der Stabilität und Leistung durch die Aufdeckung der hauptsächlichsten (Degradations-)Mechanismen im Meso-, Mikro-, und Nanomaßstab. Außerdem wird die Entwicklung von Katalysatordispersionen unterstützt. Die folgenden Methoden werden dazu verwendet:

- Ortsaufgelöste chemische und elektrochemische Charakterisierung zur Bestimmung der Schwachpunkte von MEAs, Zellen und Stacks im Betrieb
- Mechanische Festigkeitsuntersuchungen an MEAs
- Analyse der Morphologie und der Elementverteilung in Membranen, Katalysatorschichten und MEAs mithilfe der Elektronenmikroskopie
- Reproduzierbare Fertigung von MEA-Querschnitten mithilfe der Ionenstrahlpräparation als Vorbereitungen für REM-Untersuchungen
- Strukturelle Analyse der Katalysatordispersionen zur Erzeugung von reproduzier- und verarbeitbaren Dispersionen für die Herstellung von leistungstärkeren MEAs
- Strukturaufklärung von katalytisch aktiven Zentren und ihre Degradation wird durch die Kombination von optischer Spektroskopie mit nm-Auflösung, ortsaufgelöster Massen- und Elektronenspektrometrie auf der Nanometer-Skala bestimmt.

5.1.2.4 Modellierung und Simulation

Modellierung und Simulation sind unabdingbare Werkzeuge für die effiziente Entwicklung von Zellen und Stacks. Im Forschungszentrum Jülich werden HT-PEFCs auf Stack-, Zell- und Zellkomponentenebene modelliert und simuliert. Mithilfe von wissenschaftlich fundierten Simulationsmethoden werden Zellen und Stacks konstruiert und gefertigt. Diese Arbeiten unterstützen und beschleunigen die Hardware-Entwicklung.

Außerdem werden sowohl die zugrundeliegenden Modelle als auch die mathematischen Methoden weiterentwickelt, um grundlegende Fragen innerhalb der Brennstoffzellenforschung beantworten zu können. Wie Forschungsaktivitäten in Zusammenarbeit mit dem Institut für Stochastik der Universität Ulm bereits gezeigt haben, spielen Modellierung und Simulation eine Schlüsselrolle bei der Klärung von Strukturwirkungsbeziehungen. Die mittels bildgebenden Verfahren analysierte Feinstruktur von Gasdiffusionsschichten wurde als Modell anhand stochastischer Methoden beschrieben. Um zu verifizieren, dass die Modelle und die gemessenen 3D-Daten äquivalent waren, wurden z.B. sphärische Kontaktverteilungsfunktionen miteinander verglichen. Die anhand der stochastischen Feinstrukturmodelle be-

rechneten Porositäten und Tortuositäten können dann in Materialtransport-Simulationen als integrale Strukturparameter integriert werden. Eine Änderung der GDL-Faserfeinstruktur auf den Stofftransport kann somit dargestellt werden. Umgekehrt können aus dem geforderten Stofftransportverhalten Anforderungen an die gewünschte Struktur der GDL abgeleitet werden. Ziele der HT-PEFC-Modellierung und -Simulation sind:

- Die Entwicklung eines CFD-Modells („integrierte Volumen“), das Mehrzellen-HT-PEFC-Stacks beschreibt mit dem Ziel, Vorhersagen über das Betriebsverhalten eines geplanten Stacks treffen zu können. Das Modell wird sowohl mithilfe von Strom-Spannungsmessungen als auch lokalen Stromdichte- und Temperaturmessungen verifiziert. Diese Arbeiten werden in Zusammenarbeit mit dem NRC, Kanada, durchgeführt. Das Open Source CFD-Tool „Open Foam“ wird über eigene User Defined Functions angepasst und auf Großrechner des Forschungszentrum Jülich portiert.
- Die Weiterentwicklung der vorhandenen, detaillierten, hochaufgelösten CFD-Zellmodelle. Diese Modelle dienen der Auslegung von Kanal- und Stegstrukturen der Strömungsverteiler. Neben der Abbildung der Elektrochemie findet insbesondere die Wechselwirkung der Kanal/Stegstrukturen mit der Gasdiffusionslage besondere Beachtung.
- Die direkte Kopplung der stochastischen GDL-Feinstrukturmodelle mit numerischen Simulationen. Mehrere, im stochastischen Sinne äquivalente Realisierungen der Feinstruktur bilden die Grundlage für die numerischen Simulationen. Die statistische Auswertung der Simulationsläufe ergibt parametrisierte Ergebnisse, die in den CFD-Zellmodellen Verwendung finden sollen. Diese Arbeiten werden in Zusammenarbeit mit mathematischen Instituten der Universität Ulm durchgeführt.
- Das analytische eindimensionale Modell einer in Zusammenarbeit mit der Moskow State University entwickelten Hochtemperatur-PEFC wird weiter entwickelt. Dieses Modell wird den Einfluss der Degradationseffekte auf das Betriebsverhalten veranschaulichen, insbesondere auf die strukturellen Veränderungen innerhalb der MEA. Die strukturellen Veränderungen in MEAs werden durch den Einsatz von experimentellen analytischen Methoden ermittelt. Das Modell wird anhand elektrochemischer Zellaussagen und Messungen der Stromdichteverteilung verifiziert.

5.1.3 Brenngaserzeugungssysteme zur H₂-Erzeugung aus Mitteldesillaten für Brennstoffzellen

Mittels Brenngaserzeugungssystemen (autotherme Reformierung, Wasser-Gas-Shift-Reaktion, katalytische Verbrennung) ist es möglich, Wasserstoff aus leicht verfügbaren Energiequellen wie Flüssiggas (LPG), Benzin, Diesel, Kerosin und Heizöl herzustellen, die für dezentral, transportable, portable und mobile Anwendungen zur Verfügung stehen. Wenn das Produktgas des Reformierungsprozesses, das so genannte Reformat, direkt in einer Brennstoffzelle genutzt wird, dann wird der darin enthaltene Wasserstoff als „kurzlebiger Wasserstoff“ bezeichnet. Langfristig könnten einige der derzeit benötigten flüssigen Energieträger aus Biomasse hergestellt werden. In dieser Hinsicht sollte sich die zukünftige Forschungsarbeit auf Biobrennstoffe der zweiten Generation konzentrieren, die es ermöglichen, die gesamte Pflanze zu nutzen.

Am Forschungszentrum Jülich konzentriert sich die Forschung auf aus Mitteldesillaten (Kerosin, Diesel und Heizöl) hergestellten kurzlebigen Wasserstoff und Mitteldesillaten ähn-

liche synthetische Kraftstoffe, wie Fischer-Tropsch-Diesel und Fischer-Tropsch-Kerosin aus Biomasse. Der Anteil der Mitteldestillate im verbrauchten Brennstoff wird in Zukunft weiter steigen. Der Einsatz von Mitteldestillaten in Brennstoffzellensystemen wird das größtmögliche Anwendungsspektrum eröffnen. Das Ziel der Arbeiten am Forschungszentrum Jülich im Bereich der Brenngaserzeugung ist es, innerhalb der nächsten fünf Jahre Brennstoffzellensysteme bereit zu stellen, die mit Diesel, Kerosin und Heizöl arbeiten und eine elektrische Leistung von 15 - 50 kW liefern. Die Brenngaserzeugungseinheit wird eine robuste Langzeitstabilität von 5.000 Stunden haben. F&E-Arbeiten zur Brenngaserzeugung können in drei Hauptbereiche eingeteilt werden.

5.1.3.1 Entschwefelung

Brennstoffe wie Kerosin und Heizöl müssen auf einen Wert von weniger als 10 ppm entschwefelt werden, um eine Katalysatorvergiftung im Reformier zu verhindern. Es ist geplant, die vielversprechendsten Prozesswege auf großtechnischer Ebene umzusetzen. Im Gegensatz zu industriellen Raffinerieprozessen wird die katalytische Reaktion zwischen den schwefelhaltigen Komponenten und Wasserstoff (Hydrofining) mit einer Wasserstoff-Vorsättigung in der Flüssigphase verbunden. Hydrofining kann an Bord oder auf dem Flughafen durchgeführt werden. Pervaporationsmembranen stellen eine Alternative zur Vorreinigung und zu Adsorbieren für die Tiefentschwefelung dar. Geeignete Materialien werden in Zusammenarbeit mit Universitäten entwickelt und getestet. Die Reaktionsbedingungen müssen für die Regenerierung der Adsorptionsmaterialien optimiert werden. Die eingesetzten Materialien, ihr Desorptionsverhalten und die zur Verfügung stehenden aktiven Adsorptionsstellen müssen mithilfe von BET-, TPD-, TPO- und TPR-Untersuchungen analysiert werden.

5.1.3.2 Reformierung

Bei der Reformatherstellung ist der autotherme Reformier die Hauptkomponente. Der Kraftstoff wird hier vollständig verdampft, mit Luftsauerstoff und Wasserdampf gemischt und dann katalytisch in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt. Es sollten keine Nebenreaktionen stattfinden, da dies zu kohlenstoffhaltigen Ablagerungen an Teilen des Reformers und des Katalysators führen würde. Außerdem muss eine vollständige Umwandlung sicher gestellt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, werden Supercomputer genutzt, die fortgeschrittene Rechnungen in Bezug auf die Eduktströme und die Größe des Verdampfers und der Mischkammer durchzuführen. Eine Hochgeschwindigkeitskamera wird verwendet, um den Kraftstoffstrahl sichtbar zu machen und experimentelle Nachweise bereit zu stellen. Bisherige Ergebnisse müssen auf die 15 - 50 kW_{el}-Skala übertragen werden. Die Möglichkeit der Reformierung von anderen Kraftstoffen wie Bio-to-Liquid (BTL), Kerosin und Heizöl muss untersucht werden, ebenso wie die Frage, ob Bunkergasöle hinzugefügt werden können.

5.1.3.3 Systementwicklung und -verifizierung

Die Brenngaserzeugungseinheit bestehend aus einem autothermen Reformier, einem Wasser-Gas-Shift-Reaktor, einem katalytischen Brenner, möglicherweise einer CO-Reinigungsanlage und einem Entschwefelungsschritt kann mit den Brennstoffzellentypen SOFC, HT-PEFC und PEFC kombiniert werden. Am Forschungszentrum Jülich liegt der Schwerpunkt auf der Kombination mit der HT-PEFC. Arbeiten zur CO-Feinreinigung für die PEFC

werden im Rahmen von Kooperationsprojekten durchgeführt. Zu den Forschungsthemen gehören die Wärmerückgewinnung im System (Pinch-Point-Methode) und das Startverhalten. Das System kann im Leistungsbereich von 15 - 50 kW_{el} für die Bordstromversorgung bei LKW, Schiffen, Schienenfahrzeugen und Flugzeugen eingesetzt werden.

5.1.3.4 *Verfahrens- und Systemanalyse*

Wenn hocheffiziente Brennstoffzellensysteme erfolgreich für den Markt entwickelt werden sollen, müssen Trends in der Entwicklung von Energieversorgungsmixen in den Energienutzungssektoren und die Entwicklung von wettbewerbsfähigen Technologien berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang basieren relevante fundierte Schätzungen bezüglich der Energieträger systematisch auf der Beschreibung der Phasen in vollständigen Prozessketten mit ihren entsprechenden charakteristischen Umwandlungsverlusten und Umwelteinflüssen. Aktivitäten am Forschungszentrum Jülich widmen sich einer detaillierten Analyse der Prozessschritte, die bisher noch nicht ausreichend beschrieben worden sind. Dies betrifft insbesondere die Bereitstellung von biogenen Kraftstoffen der zweiten Generation im Hinblick auf ihr Potential, aber auch ihre Risiken bezüglich des Volumens sowie der Konversionseffizienz, die während der Herstellung erreicht werden kann.

Biogene Kraftstoffe könnten außerdem ein anderes Verunreinigungsprofil im Vergleich zu fossilen Brennstoffen haben und dadurch einen anderen Einfluss auf die Degradation, vor allem in DMFCs, aber höchstwahrscheinlich auch in HT-PEFCs. Meilensteine für den Zeitraum von 2010 bis 2014 sind die Schaffung einer umfassenden Evaluierungsgrundlage für Biobrennstoffe, die auf der Rohstoffseite mit alternativen Formen der Bioenergienutzung und mit der Nahrungsmittelerzeugung konkurrieren. Besonders berücksichtigt wird die Herstellung von auf Biomasse basierenden synthetischen Kraftstoffen, die für APU-Anwendungen in den verschiedenen Transportsektoren geeignet sind.

Im Zusammenhang mit der Nutzung von Brennstoffzellensystemen in mobilen, stationären und portablen Anwendungen ist ein weiterer Schwerpunkt im Hinblick auf Analysearbeiten der Vergleich solcher Systeme mit konkurrierenden Technologien. Meilensteine für den Zeitraum von 2010 bis 2014 sind hier die Evaluierung der Perspektiven von mobilen Brennstoffzellen im Vergleich zu fortgeschrittenen Verbrennungsmotoren und Hybridantrieben sowie Elektroantrieben auf der Basis von hochentwickelten Batterietechnologien.

5.1.4 Planare SOFC-Zellen mit dünnen Funktionsschichten für reduzierte Betriebstemperatur und längere Lebensdauer

Dieses Thema wird sich mit der Entwicklung von Ausgangsmaterialien und der Herstellung von Komponenten bis auf die Zellebene befassen. Zu diesem Thema gehören die Modellierung, Degradationsanalyse und das beschleunigte Testen auf dieser Ebene, wobei der Schwerpunkt auf grundlegenden und materialbezogenen Aspekten liegt. Eine stabile Basis für Zell- und Stackmaterialien wurde in der ersten PoF-Periode geschaffen (durch Grundfinanzierung und Drittmittelförderung). Die nächste Periode widmet sich nun der Reduzierung der Schichtdicke, um den Zellwiderstand (flächenspezifischer Widerstand, ASR) zu verringern und Kosten zu reduzieren. Außerdem wird ein reduzierter Widerstand den Betrieb bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen, sollte dies einer höheren Leistung vorgezogen werden.

5.1.4.1 Material- und Zellentwicklung

Das Forschungszentrum Jülich ist mit verschiedenen Verarbeitungsanlagen ausgerüstet, die für das Aufbringen von optimierten Schichten genutzt werden. Diese neuen Schichten erfordern modifizierte und angepasste Substrate, wenn es gilt, hochwertige Beschichtungen herzustellen. Jüngste Aktivitäten zum Thema Verarbeitung konzentrierten sich auf die Evaluierung von PVD-, Sol-Gel-, Roll-Coating- und LPPS-TF-Verfahren zum Aufbringen von dünnen Schichten. Rapid Thermal Processing (dt.: schnelle thermische Bearbeitung, RTP) wird bis zu einem gewissen Grad angewendet, um aufgebrachte Strukturen thermisch zu behandeln. Die geplanten zukünftigen Aufgaben umfassen:

- Anpassung der Materialien und Materialverarbeitung an Dünnschicht-Depositionsverfahren
- Optimierung der Schichtdeposition und
- Charakterisierung der hergestellten Komponenten, einschließlich Zell-, Stack- und Systemtests.

Zu den aufgetragenen Schichten zählen alle Funktions- und Schutzschichten, aus denen eine Zelle und die Dämm-, Schutz- und Kontaktschichten innerhalb von Stacks bestehen.

Es ist wichtig, dass die im Forschungskontext genutzten Technologien mit den Massenproduktionstechnologien der Industrie kompatibel sind. Daher werden das Foliengießen und der Siebdruck in Zukunft das Rückgrat der Zellproduktion darstellen. Parallel dazu werden neue für die Massenproduktion geeignete und weniger materialintensive Ansätze hinsichtlich des Stackdesigns ausgearbeitet, um verbesserte mechanische und thermodynamische Eigenschaften zu erreichen und die Kosten bedeutend zu senken.

Der Betrieb bei niedrigen Temperaturen von nur 600 °C wird derzeit im Rahmen des EU-Projektes „SOFC600“ getestet. Dies ist die untere Grenze, die für den internen Reformierungsbetrieb von SOFC-Stacks angenommen wird. Bei Anwendungen, in denen Reformat benutzt wird (d.h., aus Diesel), könnte die Temperatur weiter reduziert werden, wodurch neue Möglichkeiten zur Reduzierung der durch Korrosionsprozesse verursachten Degradation entstehen. Ziel der Materialentwicklung ist daher eine Betriebstemperatur von 400 °C. Dies wird im Vergleich zur HT-PEFC-Technologie (maximal zulässiger Wert für CO im %-Bereich) zu einer verbesserten CO-Toleranz führen, während die Fähigkeit der SOFC, CO als Brennstoff zu verarbeiten, aufrecht erhalten wird. Auf der anderen Seite werden alle Anforderungen im Hinblick auf Startzeit, Wärmeverluste, thermozyklische Beanspruchung, etc., drastisch reduziert und die Gefahr einer Re-Oxidation beseitigt. Die Entwicklung einer SOFC für den Betrieb bei 400 °C beinhaltet ein hohes Risiko und stellt gleichzeitig eine angemessene Herausforderung für ein Helmholtz-Zentrum da.

5.1.4.2 Modellierung und Simulation

Modellierung und Simulation werden die Entwicklung auf allen relevanten Ebenen begleiten. Die Forschung wird sich auf die numerische Modellierung von Brennstoffzellen und Brennstoffzellenkomponenten konzentrieren. Ziel ist es, das Verständnis für die zugrundeliegende Physik und der chemischen Reaktionen zu verbessern und nach optimalen Betriebsbedingungen und neuartigen Designs für Zellen und Zellenkomponenten zu suchen. Die detaillierten Material-, Schicht- und Zellmodelle (Mehrschichtsysteme) sind zu komplex, um sie für die Simulation von SOFC-Stacks oder -Systemen zu verwenden. Daher

wurde in Jülich eine spezifische Methodik zur Kopplung von Modellen auf verschiedenen Ebenen entwickelt. Diese wird in den betreffenden Abschnitten zu den Stacks und Systemen beschrieben.

5.1.4.3 Degradationsanalyse

Die Degradation ist eines der Hauptthemen, die in der Brennstoffzellenforschung behandelt werden. Eine Vielfalt an chemischen, mechanischen und physikalischen Mechanismen führt zu einer Beeinträchtigung der Brennstoffzellenleistung. Im Rahmen des vom Forschungszentrum Jülich geleiteten Integrierten EU-Projekts „Real-SOFC“ wurden grundlegende Arbeiten zur Analyse und Reduzierung der Degradation in SOFCs durchgeführt. Jülich wird weiterhin fundamentale Forschung im Hinblick auf die Identifizierung der Ursachen für die Degradation betreiben. Speziell ausgerichtete Experimente werden die sorgfältige Kontrolle der Experimentbedingungen erlauben, wodurch die Möglichkeit entsteht, den Einfluss einzelner Parameter wie Temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Überspannung, Stromfluss und Brennstoffnutzung zu untersuchen. Modelle der Degradationsphänomene werden entwickelt und mithilfe umfangreicher Laboreinrichtungen für Experimente und Analysen, quantitativer Bildanalyse und Modellierung auf ihre Vorhersagequalitäten geprüft.

Der Einsatz von analytischen Methoden ist ein zentrales Element in der Jülicher Brennstoffzellenforschung und -entwicklung. Die Arbeit im Bereich physico-chemische Analyse beschäftigt sich mit Funktionsschichten und der räumlich aufgelösten Charakterisierung von Brennstoffzellen-Komponenten. Die SOFC-Gruppe arbeitet daher eng mit der Zentralabteilung Chemische Analysen (ZCH) am Forschungszentrum Jülich zusammen, wobei die Entwicklung adäquater Analysemethoden eine wichtige Rolle spielt. Angewandte Methoden umfassen unter anderem:

- Mikroskopie und chemische Analysen
- hochauflösende Massenspektrometrie (FTICR-MS) der Gasphase nach direkter Mikroprobennahme der SOFC während des Betriebs, insbesondere mit kontaminierten Brennstoffen (z. B. Biobrennstoffe).

Ziel ist es, ein vertieftes grundlegendes Verständnis der physico-chemischen Prozesse in Brennstoffzellen-Komponenten zu erlangen und dieses für die Entwicklung von Maßnahmen zu nutzen, die ihre Leistung erhöhen und Alterungsphänomene reduzieren:

- Die Kombination von bulkchemischen Analysemethoden (ICP-OES, ICP-MS) mit hohen örtlichen Auflösungsverfahren bei beiden elementaren Charakterisierungen (LA-ICP-MS; SIMS) mit organischen Analysewerkzeugen im mm- bis zum μm -Bereich (μ -Raman) zeigt Transporteinflüsse auf Degradationsprozesse.
- Rasterelektronenmikroskop-Untersuchungen der Morphologie und Elementverteilung innerhalb von Membranen, Katalysatorschichten und Zellen werden wichtige Informationen im Hinblick auf die Identifizierung der vorherrschenden Degradationsmechanismen liefern.
- Experimente an von Stacks entnommenen Zellen nach dem Betrieb (vorgealterte Zellen) mithilfe orts aufgelöster Massenspektrometrie und Nano-XPS werden Rückschlüsse auf die lokalen Degradationseffekte während des Systembetriebs ermöglichen.

- Spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie (TERS), orts aufgelöste IR und MALDI-MS werden eingesetzt, um die Struktur von einzelnen „toten“ Reaktionszentren auf der Nanometer-Skala zu bestimmen, insbesondere in Kombination mit räumlich hochauflösender MS und Nano-XPS für Zellen, die sowohl mit reinen als auch mit kontaminierten Brennstoffen (verschiedene Methan-Qualitäten) verwendet werden.

Obwohl Analysewerkzeuge derzeit weiter implementiert und verfeinert werden, sind neue Ansätze gleichermaßen notwendig. Einer davon ist die Integration von Degradationsprozessen in hochpräzise Modellierungen (Schichten und CFD), um den experimentell identifizierten Mechanismus in einer theoretischen Darstellung zu implementieren. Die Modelle werden auch dazu dienen, das experimentelle Verhalten vorherzusagen und die Hypothesen nachzuweisen und zu validieren. Die Entwicklung von neuen Untersuchungsmethoden ist gleichermaßen notwendig, um die Evaluation der Degradations- und Versagensformen zu unterstützen, indem Einblicke online und in Echtzeit bereit gestellt werden, ohne experimentelle Daten zu beeinflussen oder zu zerstören.

Ähnliche Ansätze und Methoden werden zu Qualitätssicherungsverfahren während der industriellen Fertigung führen. Es ist immer noch ein hohes Maß an grundlegender Arbeit für die Entwicklung von Qualitätskontrollverfahren notwendig, um die SOFC-Komponenten in kontinuierlichen Produktionsprozessen zu prüfen und zu bewerten. Die Methoden reichen von Radiometrie, IR und Ultraschall-Scanning bis hin zu einfachem mechanischem Testen und Integritätsprüfungen. In allen Fällen ist ein detailliertes Verständnis über Versagensmechanismen, die Korrelation zwischen Mikrostrukturen und Makroschäden sowie akzeptable und inakzeptable Qualitätsmerkmale erforderlich, die eine solide Basis in der Grundlagenforschung brauchen.

5.1.4.4 Beschleunigtes Testen

Aufgrund der mit der Jülicher Technologie erreichten derzeitigen längeren Stack-Lebensdauer (niedrige Degradation) ist es äußerst wichtig geworden, die Degradationsprozesse in SOFCs zu beschleunigen, um Evaluationszeiten zu erreichen, die auch noch im Labor gehandhabt werden können. Das Problem besteht darin, Methoden zur Erhöhung der Degradationsgeschwindigkeiten zu finden, ohne die zugrundeliegenden Prozesse zu verändern. Beschleunigte Lebensdauertests werden daher einen Schwerpunkt der Jülicher Analyse- und Methodikentwicklung darstellen. Im Rahmen des Themas der grundlegenden Schicht- und Zellentwicklung werden sich die Aktivitäten auf die Erarbeitung spezifischer Experimente konzentrieren, um die Beschleunigung der Degradation in Einzel- und Grenzschichten zu beeinflussen. Das Forschungszentrum Jülich wird eine Infrastruktur von spezialisierten Testständen errichten, die zur detaillierten Untersuchung der Degradationsphänomene und zur Durchführung von beschleunigten Tests genutzt wird. Mithilfe der oben beschriebenen Modelle können die Effekte dann aggregiert werden und in einer späteren Phase durch Ergebnisse aus beschleunigten Degradationsprozessen, wie im Abschnitt zu Stacks beschrieben, kalibriert werden.

5.1.5 SOFC-Stack-Technologie der kW-Klasse mit verbesserter Leistungsfähigkeit, Zuverlässigkeit und Herstellungsmethoden

Dieses Thema konzentriert sich auf die Eigenschaften von Stacks bis zu einer Größe von etwa 2 kWel. Die Begrenzung der Stackgröße beruht auf einer optimierten Verwaltung der

finanziellen Ressourcen. Abhängig von den Notwendigkeiten des Programms, schließt dies die regelmäßige Nutzung von Shortstacks und die gelegentliche Verwendung der 5 bis 10 kW_{el}-Klasse-Stacks trotzdem nicht aus. Die Arbeiten erstrecken sich vom Bereich Stack-Design, Fertigung und (automatische) Fertigungsprozesse, Fügetechnik über elektrochemische und thermomechanische Modellierung, Stack-Degradationsmechanismen bis hin zu Lebensdauerevaluation mit beschleunigten Methoden.

5.1.5.1 Fertigung und Assemblierung

Lösungen für die Produktion von kommerziellen Stack für stationäre und mobile Anwendungen (in Auxiliary Power Units, APUs) zeichnen sich zunehmend deutlicher ab. Die durch das DLR, das Forschungszentrum Jülich und BMW als Industriepartner erlangten Projektergebnisse sind ermutigend und zeigen, dass SOFCs in technischen Produkten angewendet werden können. Dennoch ist die Leistung immer noch begrenzt und entspricht noch nicht vollständig den Erwartungen der heutigen Konsumenten. Um die Widerstandsfähigkeit der Stack zu verbessern sind neue Konzepte erforderlich. Wir bezeichnen diese Konzepte als „3. Generation“.

Obwohl große Fortschritte im Hinblick auf die Qualitätssicherung der Jülicher Stack gemacht wurden (siehe zum Beispiel die Ergebnisse im Real-SOFC-Projekt, in dem vier Partner mit Stack aus Jülich arbeiteten), erfordert die Beurteilung der erhöhten Leistung der Materialien und Komponenten dennoch eine statistisch gesicherte Basis und eine hohe Reproduzierbarkeit der sich wiederholenden Einheiten und Stack. Folglich müssen die Fertigung und die Assemblierung der SOFC-Stack zumindest teilweise automatisiert werden, um eine gründliche Kontrolle der Toleranzen zu erreichen. Ein Antrag für HGF-Investitionsmittel wurde 2008 nach einer Empfehlung des Übergangsevaluierungskomitees 2007 der Helmholtz-Gesellschaft gestellt.

Die Fügung der Stack mit Glaslot ist eine der Strategien, die das Forschungszentrum Jülich seit Jahren verfolgt. Aufgrund klarer Vorteile des Prozesses im Vergleich zu metallischen Lötverbindungen wurde dieser seitdem nach und nach von der Industrie übernommen. Bisher sind nicht alle Anforderungen (zum Beispiel CTE, Kristallisationsrate, Zähigkeit, Wechselwirkung mit der metallischen Oxidschicht) gleichermaßen erfüllt worden. Das Multikomponentensystem des Glaskeramiklots besitzt eine Anzahl von nebeneinander bestehenden Phasen mit verschiedenen mechanischen Eigenschaften. Der Prozess des Fügens ist daher extrem komplex, wodurch weitere Arbeiten erforderlich sind, um Glasrezepte mit einer hohen Festigkeit und langsamer Kristallisierung zu entwickeln. Dies ist der Schlüssel für die Realisierung von zuverlässigen Stack-Konzepten.

5.1.5.2 Design

Die heute am Forschungszentrum Jülich genutzten Designs sind hauptsächlich für Versuchsanordnungen gedacht, um Materialwechselwirkungen und die Leistungsdegradation zu evaluieren. Mit dem wachsenden Interesse im Hinblick auf Stack für spezifische Anwendungen hat das Forschungszentrum Jülich seinen Schwerpunkt neu ausgerichtet hin zu einem Stack-Design für den stationären und mobilen Einsatz, das harten Betriebsbedingungen (Wärmezyklus, Vibration) Stand hält, während die Beeinträchtigungen minimiert werden. Gleichzeitig müssen die Herstellungskosten dem Marktbedarf entsprechen. Die am Forschungszentrum Jülich vorhandenen Kapazitäten für die Modellierung, Herstellung und

Charakterisierung werden für das Stack-Design der 3. Generation genutzt und bieten eine mittelfristige Perspektive für die Realisierung auf Wettbewerbsniveau. Die Zielgröße beträgt 1 bis 5 kW_{el} pro Stackmodul.

5.1.5.3 Degradationsanalyse

Um die Lebensdauer von Stacks zu erhöhen, müssen das Ausmaß und die Zeitskala der limitierenden Degradationsmechanismen verstanden werden. Umfangreiches „Echtzeit“-Testen der kompletten Stacks in Abhängigkeit zu realistischen Betriebsbedingungen, wie kürzlich im Rahmen des europäischen Projektes Real-SOFC begonnen, müssen weitergeführt werden. Fortgeschrittene „in situ“ Beobachtungen des Stackverhaltens während allen Phasen der Stack-Lebensdauer müssen realisiert werden. Diesen Tests muss sich eine komplette Nachtestuntersuchung der Stacks anschließen, wozu detaillierte (chemische) Analysen der Komponenten-Mikrostruktur und der Grenzflächen gehören. Aufgrund der Komplexität des Stackbetriebs müssen ebenfalls Tests entwickelt und parallel an einzelnen Komponenten und Grenzflächen mit Schwerpunkt auf individuellen Degradationsprozessen durchgeführt werden. Das Forschungszentrum Jülich wird dann seine ausgeprägten Modellierungskompetenzen nutzen, um Zellen und Stacks aufzubauen, die den Aspekt der Degradation einbeziehen. Dadurch besteht die Möglichkeit, Vorhersagen über die Lebensdauer zu treffen.

Mithilfe der Ergebnisse des „Echtzeit“-Testens und dem Verständnis über das Ausmaß und die Zeitskala der Degradationsprozesse auf Stackebene werden Methoden für eine beschleunigte Evaluation entwickelt, um die für die Bestimmung der Stack-Lebensdauer erforderliche Zeit zu reduzieren oder angemessene Schätzungen aufzustellen. Dies erfordert wieder umfangreiches Testen. Schwerere nicht realistische Bedingungen werden hier angewendet, um bestimmte Degradationsprozesse zu identifizieren und zu beschleunigen.

Ein weiterer Fokus wird auf der Thermomechanik liegen. Dieses Gebiet beschreibt die Auswirkungen der thermischen Belastung auf die Brennstoffzellenkomponenten. Um Stacks mit einer vollkommenen thermischen Zykliefähigkeit (wiederholtes Abkühlen auf Raumtemperatur) zu entwickeln, ist ein vertieftes Verständnis über thermisch induzierte Belastungen und die Wechselwirkung mit mechanischen Kräften (z. B. Kontaktierung) entscheidend. Dies erfordert die Erhebung von grundlegenden thermischen Materialdaten, die Entwicklung der für die Bestimmung der Kräfte in „echten“ Stacks und Stack-Komponenten notwendigen experimentellen Werkzeuge, die Aufstellung von Modellen (einschließlich der Verknüpfung mit elektrochemischen Modellen) und die Entwicklung von neuartigen und fortgeschrittenen Ansätzen, um Informationen über mechanische und thermische Belastungen (akustisch, radiometrisch und optisch, etc.) zu erlangen.

5.1.5.4 Modellierung und Simulation

Die Nutzung der numerischen Strömungsmechanik (*engl.*: computational fluid dynamics, CFD) als virtuelles Labor hat die Zeit und die Kosten, die mit der Auslegung der geometrischen Brennstoffzellenstrukturen verbunden waren, erheblich reduziert. Im Vergleich dazu steht die Verwendung von physischen Prototypen für die Evaluierung von Auslegungsalternativen. Wenn CFD-Analysen während der Pre-Design-Phase angewendet werden, können Fertigungsprozesse in puncto Kosten und Qualität optimiert werden. Außerdem bietet das CFD-Verfahren detaillierte Einblicke in komplexe Prozesse und reduziert damit

den Bedarf an teuren Experimenten. Zusätzlich wird das CFD-Verfahren durch analytische und semi-analytische Modelle auf allen Skalen unterstützt.

In Zusammenarbeit mit dem National Research Council of Canada wird derzeit ein gemeinsames (SOFC) CFD-Modell auf der Basis der Open-Source CFD-Software OpenFOAM entwickelt. Dieses Modell wird durch Entwickler weltweit kostenlos für die Nutzung als Standard zur Verfügung gestellt. Es wird gehofft, dass die freie Software es auch dem Forschungszentrum Jülich ermöglichen wird, großangelegte CFD-Rechnungen auf Jülicher Supercomputern zu verarbeiten ohne zusätzlich teure parallele Lizenzen erwerben zu müssen. Dies wird sowohl das Programmieren und die Implementierung von brennstoffzellenspezifischen Routinen in der Open-Source-Software als auch die für die Parallelisierung der Software notwendige Programmierung von Routinen erforderlich machen.

5.1.6 Entwicklung eines integrierten SOFC-Stack-Moduls und Systemtechnik für Leistungen > 10 kW_{el}

Zusätzlich zu den Energiemärkten für den Wohnungssektor und für APUs (1 bis 5 kW_{el}) gewinnen industrielle (kommerzielle) Kraft-Wärme-Kopplungseinheiten (*engl.*: combined heat and power, CHP), einschließlich Polygeneration, in den Brennstoffzellenanwendungen zunehmend an Bedeutung. Diese Einheiten werden eine Gesamtleistung von 20 bis 250 kW_{el} haben. Da diese nicht aus einer Vielzahl von kleinen Stacks mit ausreichender Kompaktheit und Zuverlässigkeit aufgebaut werden können, müssen Wege gefunden werden, große „Module“ aus mehreren Einheiten mit einer Leistung von 10 bis 100 kW_{el} aufzubauen, die dann als Bausteine für große Systeme verwendet werden.

5.1.6.1 BoP-Komponenten und Systemprüfung

Vor Beginn der Arbeiten auf diesem Gebiet ist es entscheidend, dass die Rahmenbedingungen für die zunehmende Komponentengröße (Zellgröße, Interkonnektoren, Fügenähte, etc.) bekannt sind und dass die Anforderungen an die Zelle und den Stack für den Systembetrieb berücksichtigt werden. Das Forschungszentrum Jülich wird sich auf die Entwicklung von Konzepten und Komponenten für solche Systeme konzentrieren. Das konkrete Systemdesign und sein -aufbau werden nur in Zusammenarbeit mit Partnern aus der Industrie in Angriff genommen. Die Erhöhung der Zellgröße und die Verbesserung des Designs der „integrierten Module“ sind die Hauptziele. Dies wird nicht nur das SOFC-Stack (möglicherweise als eine Vielzahl von Stacks) umfassen, sondern auch den Hochtemperaturausgleich von Anlagenkomponenten und das sich ergebende Systemdesign. Die Weiterentwicklung dieser heißen BoP-Komponenten im Hinblick auf eine verbesserte Funktion in Kombination mit reduzierter Masse und Volumen erfordert ebenfalls eine detaillierte Modellierung und Überprüfung durch Testen.

5.1.6.2 Modellierung und Simulation

Modellierung und Simulation werden in der Jülicher Brennstoffzellenentwicklung auf allen Ebenen genutzt. Eine Hierarchie von Modellen wurde entwickelt, die den Bereich von der Zellebene bis zum System abdeckt. Die Modelle weisen entsprechend ihrem dargestellten Detaillierungsgrad eine unterschiedliche Komplexität auf. Ein spezielle Leistung des Forschungszentrums Jülich liegt in der korrekten Darstellung komplexer Prozesse als vereinfachte „Übertragung“ von detaillierten Modellen zu aggregierten, übergreifenden Modellen,

insbesondere für Systeme. Diese Modelle werden weiter verfeinert und erhalten neue Funktionalitäten im Rahmen der zur Verfügung stehenden Supercomputer-Einrichtungen. Der Transport von Masse, Wärme, Ladung und die Verteilung von chemischen und elektrochemischen Reaktionen können nun zum Beispiel auf der Skala von wenigen Mikrometern bis zu einer Skala von Metern untersucht werden. Zu den Beispielen gehören: die Modellierung von Temperatur- und Konzentrationsprofilen in porösen Substraten (d.h. μm -Skala) und die Verteilung von Masse, Temperatur, Strom, Spannung und die Geschwindigkeit der (elektro-)chemischen Reaktionen gegenüber dem Volumen eines Brennstoffzellen-Stacks (cm-Skala). Auf der System-Skala wird das Verhalten von komplexen Brennstoffzellensystemen mithilfe des präziseren Modell-Inputs aus der niedrigeren Modell-ebene untersucht. Je nach Komplexität werden die Modelle null- bis dreidimensional sein und das stationäre bzw. dynamische Verhalten des Brennstoffzellensystems simulieren.

5.1.7 Erwartete Ergebnisse und Meilensteine

Mit dem durch die HGF zur Verfügung gestellten Ressourcen wird die Jülicher Brennstoffzellenforschung und -entwicklung im Verlauf der fünfjährigen Förderphase auf den vorgenannten sechs Themenfeldern grundlegende und anwendungsorientierte FuE-Arbeiten leisten. Eine auf die Themen bezogene Arbeitsplanung sieht konkrete Ergebnisse der Jülicher Aktivitäten vor, die in Tab. 6 ausgewiesen sind und deren Erreichung alljährlich durch den Senat der HGF abgeprüft wird.

Meilensteine	Termin
Automatisierte Fertigung von Gasdiffusionselektroden und katalysatorbeschichteten Membranen (CCMs) für DMFCs mittels unterschiedlicher Beschichtungstechniken; automatisierte DMFC Stack-Assemblierung	2010
SOFC-Stacks der 3. Generation: zuverlässiger Betrieb (> 5.000 h) mit unterschiedlichen Kraftstoffen (Nutzungsgrad $> 60\%$) einschließlich automatisierter Stackfertigung	2011
Demonstration der Dünnschichttechnologie für SOFC-Zellen im technischen Maßstab: 16 cm^2 Einzelzelle liefert $0,5\text{ W/cm}^2$ bei 600°C und hohem Nutzungsgrad von $> 60\%$ mit unterschiedlichen Kraftstoffen	2012
Brenngaserzeugung aus Fischer-Tropsch BtL-Kraftstoffen in einem integrierten System mit einer 5 kWe HT-PEFC	2012
Demonstration eines DMFC-Systems für die leichte Traktion: konkurrenzfähig im Hinblick auf Kosten, Leistungsfähigkeit und Lebensdauer	2014
Konzept eines integrierten Submoduls für große SOFC-Systeme mit der Stacktechnologie der 3. Generation validiert	2014

Tab. 6: Erwartete FuE-Ergebnisse und deren Erreichung



6

Daten

Zahlen, Daten und Fakten

- Das Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)
- Abteilungskompetenz im Überblick
- Publikationen, Technologietransfer und Ressourcen
- Gremienarbeiten
- Beiträge zu Messen und Ausstellungen
- Anfahrtsbeschreibung
- Abkürzungsverzeichnis

6.1 Das Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)

Das Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) ist auf die Erforschung und Entwicklung von Brennstoffzellen konzentriert. Dabei werden derzeit vier Säulen verfolgt, die keramische Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC, die Direktmethanol-Brennstoffzelle DMFC, die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC) sowie die Reformierung und Entschwefelung von flüssigen Energieträgern, die zur Wasserstoffversorgung von Brennstoffzellen genutzt werden sollen.

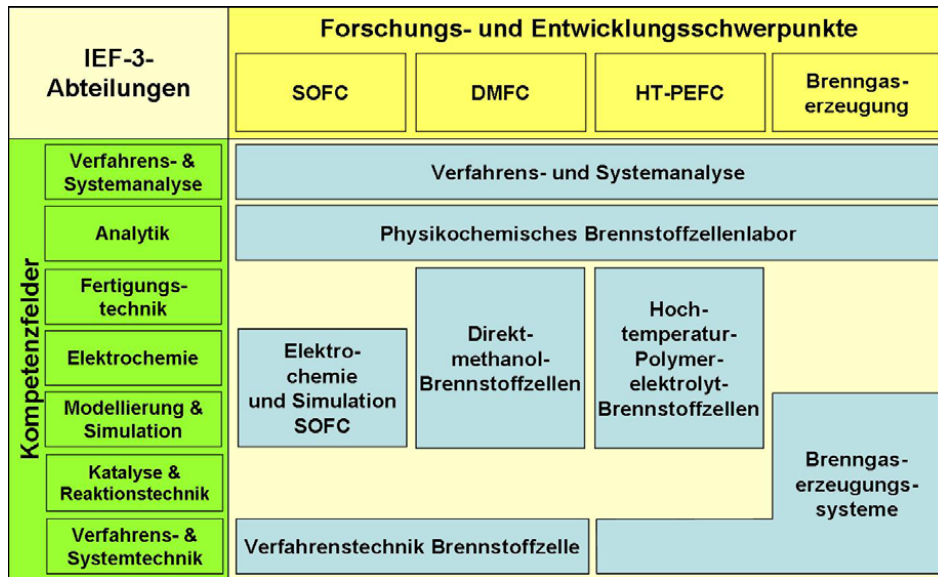
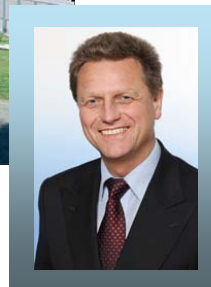


Abb. 135: Fachabteilungen vs. Kompetenzfelder sowie FuE-Ziele des IEF-3

Die starke Konzentration auf wenige Brennstoffzellen und eingeschränkte Leistungsbereiche ermöglicht es, diese jeweils von der elektrochemischen Zelle bis zur Verfahrenstechnik des Gesamtsystems mit Teams überkritischer Größe zu bearbeiten. Die Synergien zwischen den Fachdisziplinen freizusetzen und die Umsetzung von der Theorie bis zum Technikumsmaßstab durchzuführen ist Zielsetzung und Schwerpunkt des Institutes. Stationäre, portable und mobile Anwendungen bis hin zu kompletten Systemen mit Brennstoffzellen, aber auch deren Kostenaspekte werden in der Verfahrens- und Systemanalyse auf ihre Anwendbarkeit hin und auch im Vergleich zu Konkurrenzsystemen technisch, energetisch und wirtschaftlich bewertet. Darüber hinaus werden die anwendungsorientierten FuE-Arbeiten von grundlegender Forschung zur Auflösung von Strukturwirkungsbeziehungen mittels gezielt ausgewählter und weiterentwickelter Analysemethoden begleitet.

Die Forschungsarbeiten des IEF-3 sollen bei gesellschaftlicher, ökologischer und ökonomischer Relevanz im internationalen Vergleich Spitzenenergebnisse erbringen. Diese Qualität der Arbeit soll durch grundlegende Forschung in enger Koordination mit technischen Entwicklungsarbeiten in relevanten, wissenschaftlich-technischen Kompetenzfeldern erzielt werden. Hierbei kommt internationalen Kooperationen mit Partnern aus Forschung und Industrie besondere Bedeutung zu. Das Institut ist auf die Umsetzung der Forschungsergebnisse in innovative Produkte, Verfahren und Prozesse in Zusammenarbeit mit der Industrie ausgerichtet.

tet und will einen Beitrag leisten zur Überbrückung der Kluft zwischen Wissenschaft und Technik. Angebote zur Aus- und Weiterbildung stehen im Fokus der Zusammenarbeit mit Universitäten, Fachhochschulen, Lehrwerkstätten und Ausbildungszentren.



Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten (Institutsleiter IEF-3)
Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen - IEF-3
Forschungszentrum Jülich GmbH - 52425 Jülich
Tel.: 02461-61-3076 ; e-mail: d.stolten@fz-juelich.de

Jülich stellt im Brennstoffzellenbereich die größte institutionelle Forschungsmannschaft in Europa mit circa 160 Mitarbeitern. Davon ist etwa die Hälfte im Bereich der SOFC tätig, wovon wiederum etwa 1/3 auf die Aktivitäten des IEF-3 entfallen. In der SOFC sind zwei weitere Institute, das IEF-1 zuständig für die Werkstoffherstellung und das IEF-2 zuständig für die Werkstoffprüfung und Stahlforschung, sowie die Zentralabteilung Technologie (ZAT) für den Stackbau, tätig.

Mit den weiteren circa 75 der 100 Mitarbeitern des IEF-3 wird die Niedertemperaturbrennstoffzelle gleichstark vorangetrieben wie die keramische Hochtemperaturbrennstoffzelle. Für diese beiden Felder gibt es jeweils Koordinatoren für übergreifende Themen, die auch als erste Ansprechpartner gerne bereitstehen, für die SOFC auch über die beteiligten Institute hinweg.

Projektleiter
Niedertemperatur-Brennstoffzelle
und
stellvertretender Institutsleiter IEF-3



Dr.-Ing. Bernd Emonts
Tel.: 02461-61-3525
e-mail: b.emonts@fz-juelich.de

Projektleiter
Hochtemperatur-Brennstoffzelle
PBZ



Dr. Robert Steinberger-Wilckens
Tel.: 02461-61-2052
e-mail: r.steinberger@fz-juelich.de

6.2 Abteilungskompetenz im Überblick

Elektrochemie und Simulation SOFC

Direktmethanol-Brennstoffzellen

Arbeitsgebiete, Leistungsangebote

In Jülich wird die SOFC von allen Werkstoffen bis hin zum Gesamtsystem erforscht und entwickelt. Diese Abteilung bearbeitet die Elektrochemie und Stacktests sowie das Modelling von der Zelle bis zum Stack. Zellen und Stacks werden sowohl unter labormäßigen Bedingungen getestet, um bestimmte Erkenntnisse zu erlangen, als auch unter praxisrelevanten Betriebsbedingungen bis hin zum Dauerstand betrieben. Eigene Modelle für Simulationsrechnungen unter Berücksichtigung der Stoff-, Ladungs- und Wärmetransportprozesse für Zellen und Stacks liegen vor und werden weiterentwickelt. Mit den Ergebnissen werden neue Konzepte entwickelt.

Die Direktmethanolbrennstoffzelle wird von der Membran-Elektroden-Einheit bis zum Stack in der Abteilung direkt und in engster Kooperation mit der Verfahrenstechnik bis zum System hin bearbeitet. Neue Membran- und Katalysatormaterialien werden charakterisiert und innovative Membran-Elektroden-Einheiten werden daraus erarbeitet und hergestellt. Dabei ist die Struktur-Wirkungsbeziehung der Elektroden-schichten ein Arbeitsschwerpunkt. Stack-modelling und Auslegung sowie neue analytische Verfahren in der Stacktechnik zusammen mit automatisierten Herstellmethoden im Technikumsmaßstab sichern die Brückenfunktion zwischen Wissenschaft und Technik.

Anlagen, Verfahren, Methoden

Einrichtungen

- Teststände zur elektrochemischen Untersuchung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFCs)
- Teststände zur elektrochemischen Untersuchung von Hochtemperatur-Brennstoffzellenstacks
- Apparaturen zur Diffusions- und Permeationsmessung

Modelle

- Rechenmodelle zur Simulation von Betriebszuständen in SOFCs (Membran, Zelle und Stack) auf Basis der Transportprozesse für Wärme, Stoffe und Ladung

Einrichtungen

- Teststände zur elektrochemischen Untersuchung von DMFCs und Stacks
- Apparaturen zur Charakterisierung von Membranen für die DMFC
- Beschichtungsmaschine zur kontinuierlichen Herstellung von Komponenten der MEA
- Roboteranlage zur automatisierten Herstellung von Zellkomponenten (stanzen und pressen) und Stacks (assemblieren)

Ansprechpartner



Dr. L.G.J. (Bert) de Haart
Tel.: 02461-61-6699
e-mail: l.g.j.de.haart@fz-juelich.de



Dipl.-Ing. Jürgen Mergel
Tel.: 02461-61-5996
e-mail: j.mergel@fz-juelich.de

Hochtemperatur-Polymerelektrolyt- Brennstoffzellen

Brenngaserzeugung

Arbeitsgebiete, Leistungsangebote

Die HT-PEFC wird von der Elektrode bis zum Stack in Kooperation mit in- und externen Partnern bearbeitet. Neue Elektrodenstrukturen und Elektrodenpräparationsmethoden werden erarbeitet, MEAs hergestellt und elektrochemisch charakterisiert. Darüber hinaus werden intensive Untersuchungen der Strukturwirkungsbeziehungen der Elektrodenschichten vorgenommen. Begleitet werden diese Arbeiten durch Modellierungen, um ein vertieftes Prozessverständnis zu erhalten. Zusätzlich finden Simulationsarbeiten auf Zell- und Stackebene statt, welche die Entwicklung von luft- und flüssigkeitsgekühlten Stacks mit hoher volumen- und gewichtsbezogener Leistungsdichte unterstützen.

Wasserstoff für Brennstoffzellen hergestellt aus handelsüblichen Kraftstoffen ermöglicht den frühen Einsatz der Brennstoffzellentechnik. Das Institut ist spezialisiert auf die Reformierung von Mitteldestillaten - also Diesel, Kerosin und Heizöl. Dabei wird das gesamte System einschließlich Entschwefelung und CO-Reinigung bearbeitet. Der Fokus liegt auf Reaktoren, im Leistungsbereich von 3 – 50 kW, die in Hochtemperatur-PEFC oder SOFC Systeme integriert werden. Komplexe, realitätsnahe Modelle, auf deren Basis direkt die Reaktorauslegung und der Bau erfolgen, werden unterstützt von Glasmodellen, an denen mittels Ähnlichkeitstheorie Strömungen visualisiert werden

Anlagen, Verfahren, Methoden

Einrichtungen

- Teststände zur elektrochemischen Charakterisierung von MEAs
- Teststände zur elektrochemischen Untersuchung von Stacks bis 5 kW_{el}
- Apparaturen zur Herstellung von Gasdiffusionselektroden

Modelle

- Simulationsmodelle zur Beschreibung von Stoff-, Ladungs- und Wärmetransportprozessen in Zellen und Stacks

Einrichtungen

- Teststände zur Untersuchung von Reaktoren zur Reformierung, Wasser-Gas-Shift-Reaktion, preferenziellen Oxidation und Entschwefelung
- Teststände zum Screening und zur Untersuchung von Katalysatoren hinsichtlich Aktivität und Selektivität
- Analysegeräte zur Konzentrationsbestimmung (GC, GC/MS, NDIR) von Reaktionsgasen
- Apparaturen zur fraktionellen Destillation von Kraftstoffen
- CFD-Simulationsprogramme zur Visualisierung der Eduktvermischung und Auslegung von Reaktoren

Ansprechpartner



PD Dr. rer. nat. Werner Lehnert
Tel.: 02461-61-3915
e-mail: w.lehnert@fz-juelich.de



Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters
Tel.: 02461-61-4260
e-mail: ra.peters@fz-juelich.de

Verfahrenstechnik Brennstoffzelle

Physikochemisches Brennstoffzellenlabor

Arbeitsgebiete, Leistungsangebote

Auslegung und Bau effizienter Brennstoffzellenanlagen erfordern detaillierte Kenntnisse von der Zelle bis zur gesamten Anlage. Diese intensiven Wechselwirkungen zwischen Zelle und Gesamtanlage stellen eine Herausforderung an die Entwicklung dar, die hier besonders genutzt wird. In intensiver Zusammenarbeit mit der Zell- und Stacktechnik sind drei DMFC-Testanlagen (2 kW) und zwei SOFC Testanlagen (1 kW, 20 kW) erstellt worden. Schwerpunkte sind die Entwicklung neuer Anlagenkonzepte, deren Test und Bewertung, die Entwicklung von Komponenten gemeinsam mit der Industrie sowie Test und Entwicklung von Steuer- und Regelkonzepten.

Im Bereich des Physikochemischen Brennstoffzellenlabors werden analytische Methoden zur in-situ- und/oder orts aufgelösten Analyse von Strukturen und Effekten entwickelt und genutzt. Dabei werden grundlegende Strukturwirkungsbeziehungen komplexer Vorgänge in Brennstoffzellen und Reaktoren ermittelt und zu deren Verbesserung herangezogen. Darüber hinaus werden physikalische Eigenschaften von Zellkomponenten ermittelt, die zur Kontrolle und Bestimmung mechanischer und thermodynamischer Tauglichkeitsvoraussetzungen für den Einsatz in Brennstoffzellen dienen.

Anlagen, Verfahren, Methoden

Einrichtungen und Modelle

Teststände für

- Hochtemperatur-Wärmeaustauscher bis 850 °C und 200 m³ Luft/h
- Reformer und Nachverbrenner für SOFC-Stacks einer Leistung von 5 kW
- Luftkompressor bis 100 m³/h und abgasbeheizte Dampferzeuger für SOFC-Anlagen
- verfahrenstechnische Untersuchung von DMFC-Stacks und Systemkomponenten
- CFD-Modelle zur Ermittlung der Strömungsverteilung in Stacks
- Simulationsmodelle zur Auslegung von Brennstoffzellen-Anlagen

Einrichtungen

- Bildgebende Analysemethoden:
Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (FE-REM) mit angeschlossener energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), konfokales Laserscannmikroskop (CLSM)
- Ortsaufgelöste Analysemethoden:
Segmentierte Zellentechnologie (SCT), Magnetotomographie, Massenspektrometrie (SRMS)
- Physikalische Analysemethoden:
Zugmaschine mit Klimakammer, Standardporosimeter mit Trockenkammer, Waage und Roboter, Partikelgrößenmeßgerät (PCCS), Umweltsimulationsschrank

Ansprechpartner



Prof. Ludger Blum
Tel.: 02461-61-6709
e-mail: l.blum@fz-juelich.de



Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten (i.PU)
Tel. 0261-61-3076
e-mail: d.stolten@fz-juelich.de

Verfahrens- und Systemanalyse

Arbeitsgebiete, Leistungsangebote

Die Auswahl sinnvoller zukünftiger Energiesysteme und die Steuerung ihrer Entwicklung erfordern einen systemischen Ansatz, der hier für Brennstoffzellen betrieben wird. Basis der Untersuchungen sind Energiekettenbetrachtungen, Benchmarks zu anderen Anwendungs- und Herstelltechnologien und wirtschaftliche Vergleiche. Durch die breite experimentelle Basis und das weiterreichende Modelling im Institut können gesamte Systeme modellmäßig aufgebaut und mit konkurrierenden Techniken realitätsnah verglichen und Entwicklungspotenziale wie auch Defizite aufgezeigt werden. Studien für die Industrie werden auch mit Informationsschutz durchgeführt.

Anlagen, Verfahren, Methoden

Methoden

- Konzeptstudien für Brenngaserzeugungs- und Energiesysteme mit Brennstoffzellen
- ganzheitliche Bewertungsmethoden (Lebenszyklusanalyse) für Energiesysteme

Ansprechpartner



Dipl.-Ing. Dipl.-Wirt.-Ing.
Thomas Grube (komm.)
Tel. 0261-61-5398
e-mail: th.grube@fz-juelich.de

6.3 Publikationen, Technologietransfer und Ressourcen

Die wissenschaftlich-technischen Arbeitsergebnisse des IEF-3 wurden sowohl in einschlägigen Journalen veröffentlicht als auch auf internationalen wie nationalen Konferenzen zum Arbeitsthema einer interessierten Fachwelt präsentiert. Wichtige Journale, die referierte Beiträge des IEF-3 veröffentlichten, waren das Journal of Power Sources (2007: 4; 2008: 1), Electrochimica Acta (2007: 4, 2008: 1), Fuel Cells: from Fundamentals to Systems (2007: 3, 2008: 1), Journal of Fuel Cell Science and Technology (2007: 2, 2008: 1) und das Journal of the Electrochemical Society (2007: 1, 2008: 2). Die wichtigsten Konferenzen mit IEF-3-Beteiligungen waren 2007 das Fuel Cell Seminar in San Antonio, USA/TX mit 2 Beiträgen und das 10th Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-X) in Nara, Japan mit 2 Beiträgen. 2008 beteiligte sich das IEF-3 mit 8 Beiträgen an dem 8th European Solid Oxide Fuel Cell Forum in Luzern, Schweiz sowie mit 8 Beiträgen an dem 4. Deutschen Wasserstoff Congress 2008 in Essen. Auf zahlreichen weiteren Fachkonferenzen im In- und Ausland leistete das IEF-3 mit Einzelbeiträgen aus den wissenschaftlichen Fachabteilungen seinen spezifischen Beitrag. Darüber hinaus wurden im Berichtszeitraum 2007 und 2008 2 Doktorarbeiten im FuE-Schwerpunkt Brenngaserzeugung und eine im FuE-Schwerpunkt DMFC fertiggestellt. Eine weitere Dissertation wurde außerhalb des IEF-3 angefertigt und abgeschlossen.

Jahr		2007	2008
Publikationen	Referierte Journale ¹⁾	26	15
	Bücher und Journale	2	6
	Tagungsbände	11	40
	Dissertationen	2	2
Technologie-transfer	Laufende Drittmittelprojekte	44	45
	Patentanmeldungen	16	14
	Patenterteilungen	11	13
Ressourcen²⁾	Personal (PoF ³⁾ /Drittmittel)	89 (66/23)	90 (66/24)
Erläuterungen	¹⁾ nach ISI-Zitierungindex ²⁾ Angaben in PJ/a ³⁾ PoF: Programmorientierte Förderung		

Tab. 7: Kerndaten des IEF-3 für 2007 und 2008

Zur Gewährleistung eines erfolgreichen Technologietransfers beteiligte sich das IEF-3 an zahlreichen FuE-Projekten (2007: 44; 2008: 45), die von der Europäischen Kommission, den Bundesministerien für Wirtschaft (BMWi) sowie für Bildung und Forschung (BMBF) und den entsprechenden Ministerien des Landes Nordrhein-Westfalen finanziell gefördert oder von der Wirtschaft finanziert wurden. Dabei übernahm das IEF-3 in einigen Projekten auch die

Leitung und Koordination. Ein weiterer Baustein zum geordneten Technologietransfer sind die zahlreichen Patentanmeldungen (2007: 16, 2008: 14) und Patenterteilungen (2007: 12, 2008: 13).

Das IEF-3 verfügt über knapp 100 Mitarbeiter, die auf der einen Seite aus Mitteln der Programmorientierten Förderung (PoF) der Helmholtz Gemeinschaft der Forschungseinrichtungen (HGF) und auf der anderen Seite aus Drittmitteln finanziert werden. Ein Teil der IEF-3-Mitarbeiter ist auf der Basis eines Teilzeitvertrages beschäftigt, so dass sich die effektive Personalkapazität in 2007 auf 89 PJ/a und in 2008 auf 90 PJ/a beläuft.

6.4 Gremienarbeiten

Die national wie international anerkannte Kompetenz des IEF-3 auf dem Gebiet der Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnik schlägt sich auch in der Repräsentanz und Mitarbeit einiger IEF-3-Wissenschaftler in nationalen und internationalen Gremien nieder. Ein Beitrag mit internationaler Strahlkraft ist die Mitwirkung von Professor Stolten am Global Roundtable on Climate Change (GROCC) und als Gutachter des aktuellen IPCC Reports (Intergovernmental Panel on Climate Change). Darüber hinaus arbeiten Professor Stolten und Dr. Dohle in leitenden Positionen der für Brennstoffzellen zuständigen Gremien der International Energy Agency (IEA). Auf nationaler Ebene ist Professor Stolten Mitglied des Beirats der Nationalen Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NOW) und vertritt dort den HGF-Teil des deutschen Forschungsbereichs. Die Gremienarbeiten der IEF-3-Mitarbeiter auf europäischer und nationaler Ebene sind im Folgenden aufgelistet und erläutert.

Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungseinrichtungen (AGEF e.V.)

seit 2000, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied des Vorstandes

Executive Committee der IEA im Annex „Advanced Fuel Cells“

seit 2000, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Leiter der Deutschen Delegation

Arbeitskreise des Kompetenznetzwerkes Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW

seit 2002, Dr.-Ing. H. Dohle

Leiter des Arbeitskreises Stackdesign und –Assemblierung

seit 2006, Dr.-Ing. H. Dohle

Mitglied des Arbeitskreises Gesamtsystem

Advisory Council der Hydrogen and Fuel Cell Technology Plattform der EC

seit 2004, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied

Fachausschuß Energieverfahrenstechnik der GVC / VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen

seit 2003, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied des Fachausschusses „Energieverfahrenstechnik“

seit 2006, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Stellvertretender Vorsitzender des Fachausschusses „Energieverfahrenstechnik“

seit 2008, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Vorsitzender des Fachausschusses „Energieverfahrenstechnik“

Aufsichtsrat der Masterflex AG

seit 2004, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Stellvertretender Aufsichtsratsvorsitzender

IEA ANNEX XVI: Collaborative Research on Polymer Electrolyte Fuel Cells

seit 2004, Dipl.-Ing. J. Mergel

Mitglied

IEA ANNEX XXI: Collaborative Research on Polymer Electrolyte Fuel Cells

seit 2004, Dr.-Ing. H. Dohle

Mitglied

Initiative Qualifizierung - Brennstoffzelle

seit 2005, Dr.-Ing. B. Emonts

Mitglied des Führungskreises

Fachausschuß BREZEL der VDI-Gesellschaft

seit 2005, Prof. L. Blum

Mitglied des Fachausschusses

Global Roundtable on Climate Change der Columbia University, New York

seit 2006, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied

Intergovernmental Panel on Climate Change

seit 2006, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Gutachter des aktuellen IPCC-Reports

DKE – Normungsarbeitskreis “Portable Brennstoffzellensysteme”

seit 2006, Dipl.-Ing. J. Mergel

Mitglied des Arbeitskreises

Joint Technology Initiative „Fuel Cells and Hydrogen“ der EC

seit 2006, Dr.-Ing. B. Emonts

Mitglied des Kernteams des „Research Grouping“

Beirat der Nationalen Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie

seit 2007, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied und Vertreter der HGF für Forschung

N.ERGY im FCH Undertaking der EU

seit 2008, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Vertreter des Vollmitglieds Forschungszentrum Jülich

6.5 Beiträge zu Messen und Ausstellungen

Das IEF-3 hat sich zum Ziel gesetzt, seine Innovationskraft durch neue Technologie-demonstratoren aus den FuE-Schwerpunkten des Instituts zu belegen. Dazu wird alljährlich eine wichtige Technologiemesse als Präsentationsforum ausgewählt und mit den verifizierten Highlights des Jahres besucht. 2007 konnte das IEF-3 auf der Hannover Messe den weltweit ersten Horizontalkommissionierer mit DMFC-Antrieb (siehe Abb. 136) dem interessierten Fachpublikum vorstellen. Daneben wurden die Kernkomponenten einer dieselbetriebenen Bordstromversorgung mit HT-PEFC gezeigt.



Abb. 136: DMFC-Horizontalkommissionierer auf der Hannover Messe 2007

Im Verlauf des Jahres wirkte das IEF-3 an acht weiteren Messen und Ausstellungen im In- und Ausland mit. Die Einzelheiten können der folgenden Auflistung entnommen werden.

2007

E-world of energy and water

6.-8.02.2007, Essen

Entschwefelungskomponenten

Hydrogen Expo US

19.-21.03.2007, San Antonio, TX/USA

Brenngaserzeugungskomponenten

Hannover Messe

16.-20.04.2007, Hannover

DMFC-Kommissionierer, HT-PEFC-Stack mit Dieselreformer samt Shift-Stufen, SOFC-Anlagenmodell

Deutsches Technikmuseum Berlin

24.05.-22.07.2007, Berlin

DMFC-Komponenten, Bildschirmpräsentation, Thementafeln

Forschung und Mittelstand

28.08.2007, Jülich

*Thementafeln***Highlights der Physik 2007**

28.-31.08.2007, Frankfurt am Main

*DMFC-Klappstack in Betrieb***Korea Energy Show**

2.-5.10.2007, Seoul/Südkorea

*DMFC-Stackmodell, Thementafeln***Fuel Cell Seminar 2007**

15.-19.10.2007, San Antonio, TX/USA

*DMFC-Kommissionierertrog, HT-PEFC-Stack mit Dieselreformer samt Shift-Stufen***WissKom 2007**

6.-8.11.2007, Jülich

*DMFC-Kommissionierertrog, und Scooter JuMOVE 1***NRW-Empfang 2007**

25.11.2007, Berlin

DMFC-Kommissionierer

Ein Jahr später präsentierte das IEF-3 auf der Hannover Messe 2008 die Weiterentwicklung des DMFC-Hybridsystems für Material Handling Anwendungen (siehe Abb. 137). Das überarbeitete Antriebssystem wurde im Anschluß an den Messe auftritt einer eingehenden Betriebsuntersuchung unterzogen. Die Untersuchungsergebnisse können in Kapitel 3.1 nachgelesen werden. Auf dem 30 m² großen Messestand präsentierten sich wie in den Jahren zuvor alle Bereiche der Jülicher Brennstoffzellenforschung.



Abb. 137: DMFC-Horizontalkommissionierer auf der Hannover-Messe 2008

Mit der Beteiligung des IEF-3 an zehn weiteren Messen und Ausstellungen war das Jahr 2008 durch ein hohes Maß an Akquise- und Öffentlichkeitsarbeit gekennzeichnet. Die auf den jeweiligen Veranstaltungen vorgestellten Exponate sind im Folgenden aufgelistet.

2008

E-world of energy and water

19.-21.02.2008, Essen

DMFC-Kommissionierertrog

4. Deutscher Wasserstoff Congress 2008

20.-21.02.2008, Essen

DMFC-Klappstack in Betrieb

4th International Hydrogen & Fuel Cell Expo 2008

27.-29.02.2008, Tokio/Japan

Maschinengefertigte Gasdiffusionselektrode (GDE), Thementafel

Hannover Messe

21.-25.04.2008, Hannover

DMFC-Kommissionierer, HT-PEFC-Stack mit Dieselreformer samt Shift-Stufen, SOFC- und DMFC-Komponenten

SERI 2008

5.-7.06.2008, Paris/Frankreich

Thementafeln, Bildschirmpräsentation

17th World Hydrogen Energy Conference 2008

15.-19.06.2008, Brisbane/Australien

Thementafeln, Bildschirmpräsentation

Hamburger Staplertagung

19.06.2008, Hamburg

DMFC-Kommissionierertrog

European Biofuel Congress

24.-25.06.2008, Essen

DMFC-Kommissionierer, HT-PEFC-Stack mit Dieselreformer samt Shift-Stufen

8th European SOFC Forum

30.06.-4.07.2008, Luzern/Schweiz

SOFC-Zellfertigung und Stackbau, Entschwefelungs- und Reformierungsreaktoren

4rd General Assembly for Hydrogen and Fuel Cell Technology

13.-15.10.2008, Brüssel/Belgien

DMFC-Kommissionierertrog, HT-PEFC-Stack mit Dieselreformer samt Shift-Stufen, SOFC-Komponenten

Fuel Cell Seminar 2008

27.-31.10.2008, Phoenix, AR/USA

Maschinengefertigte Gasdiffusionselektrode (GDE), Thementafeln, Bildschirmpräsentation

6.6 Anfahrtsbeschreibung

6.6.1 Mit dem PKW

Aus Richtung Köln kommend über die Autobahn A 4 (Köln - Aachen) bis Abfahrt Düren, dort rechts abbiegen in Richtung Jülich (B 56), nach etwa 10 km rechts in die L 253 abbiegen, der Beschilderung zum Forschungszentrum folgen.

Aus Richtung Aachen kommend über die Autobahn A 44 (Aachen - Düsseldorf) bis Abfahrt Jülich-West, am ersten Kreisverkehr links in Richtung Jülich, am zweiten Kreisverkehr rechts abbiegen in Richtung Düren (B 56); nach ca. 5 km links in die L 253 einbiegen, der Beschilderung "Forschungszentrum" folgen.

Vom Flughafen Düsseldorf die Autobahn A 52 (Richtung Düsseldorf/Mönchengladbach), dann die A 57 (Richtung Köln) bis Neuss-West, weiter auf der A 46 (Richtung Jüchen/Grevenbroich), dann A 44 (Richtung Aachen). Weiter wie "aus Richtung Düsseldorf kommend".

Aus Richtung Düsseldorf über die Autobahn A 44 (Düsseldorf - Aachen) kommend gibt es zwei Möglichkeiten:

1. (kürzere Strecke mit Stadtverkehr) bis Abfahrt Jülich-Ost, rechts abbiegen, auf der B55n ca. 500 m rechts abbiegen in Richtung Jülich, nach 200 m vor den Sendeanlagen links abbiegen, weiter bis zum Kreisverkehr "Merscher Höhe", dort links abbiegen, vorbei am Solar-Campus der Fachhochschule, immer geradeaus entlang der Brunnenstraße, Kreuzung Römerstraße überqueren, weiter auf der Wiesenstraße, hinter dem Kreisverkehr und dem Wohnwagenhändler links abbiegen bis zum Forschungszentrum (beschildert).
2. (längere Strecke, aber zügigere Verkehrsführung) bis Abfahrt Jülich-West, am ersten Kreisverkehr links in Richtung Jülich, am zweiten Kreisverkehr rechts abbiegen in Richtung Düren (B 56); nach ca. 5 km links in die L 253 einbiegen, der Beschilderung "Forschungszentrum" folgen.

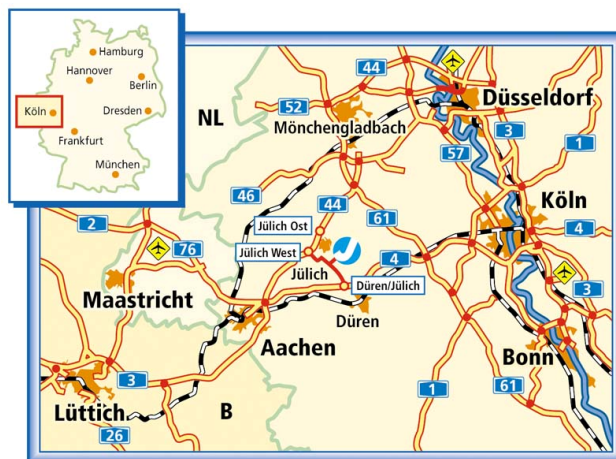


Abb. 138: Anfahrplan Euregio Rheinland

Navigation: In Ihr Navigationssystem geben Sie bitte als Ziel "Wilhelm-Johnen-Straße" ein. Von dort sind es nur wenige hundert Meter zum Haupteingang; bitte beachten Sie die Beschilderung. Das Forschungszentrum selbst ist nicht Bestandteil des öffentlichen Straßennetzes und wird von Navigationssystemen daher nicht erkannt.

6.6.2 Mit dem Flugzeug

Flughafen Köln/Bonn: Vom Bahnhof am Flughafen entweder zum Hauptbahnhof Köln mit der S13, von dort mit dem Regional-Express zum Bahnhof Düren oder zum Bahnhof Köln-Ehrenfeld mit dem Regional-Express und von dort mit der S12 zum Bahnhof Düren. Von Düren weiter: siehe "Mit der Bahn"

Mit der Bahn **Flughafen Düsseldorf:** Vom Bahnhof am Flughafen zum Hauptbahnhof Köln und weiter zum Bahnhof Düren. Manche Züge fahren direkt durch, bei anderen muss man am Hauptbahnhof Köln umsteigen. Von Düren weiter: siehe "Mit der Bahn"

6.6.3 Mit der Bahn

Bundesbahn von Aachen oder Köln kommend bis Bahnhof Düren, von dort mit der Dürener Kreisbahn ("Rurtalbahn") bis Station "Forschungszentrum". Von dort rechts gehen, dann sind es etwa 20 Minuten zu Fuß zum Haupteingang des Forschungszentrums.



Abb. 139: Lageplan Forschungszentrum Jülich

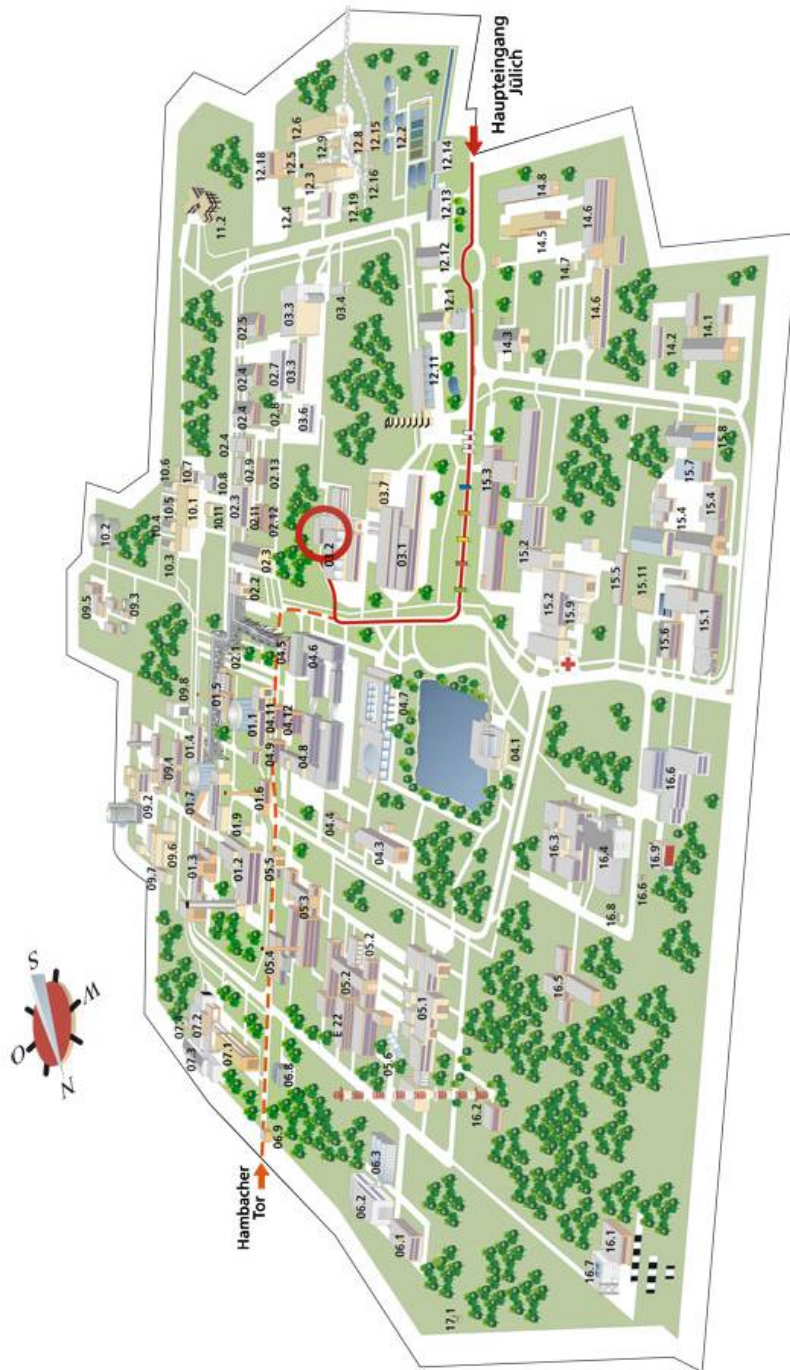


Abb. 140: Lageplan Institute für Energieforschung - Brennstoffzellen (IEF-3), Helmholtz-Ring H8, Geb. 03.2

6.7 Abkürzungsverzeichnis

ABPBI	Poly-2.5-benzimidazole
AEL	Alkalischer Elektrolyseur
AGW	Hochtemperatur-Abgas-Wärmeübertragern
APFO	Ammonium Perfluorooctanoate
APU	Bordstromversorgungseinheit (engl.: Auxiliary Power Unit)
ASC	anode supportet cell
ASR	Flächenspezifischer Widerstand (engl.: Area Specific Resistance)
ATR	Autotherme Reformierung
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
BET	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Stephan Brunauer sowie Emmett und Edward Teller
Bfe	Bundestechnologiezentrum für Elektro- und Informationstechnik e.V.
BGE	Brenngaserzeugung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMW	Bayrische Motorenwerke
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft
BOP	Balance of Plant
BiP	Bipolarplatte
BSCF	Barium-haltiger Perowskit
BtL	Bio-to-Liquid
BZ	Brennstoffzelle
CAD	Computer Aided Design
CCD	Charge-coupled Device Technologie
CCM	Catalyst Coated Membranes
CCS	Carbon Capture and Storage
CE	Certification Europe
CFD	Computational Fluid Dynamics
CGO	Cer-Gadoliniumoxid: $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$
CHP	Kraft-Wärmekopplungseinheiten (engl.: combined heat and power)
CONRAD	Messanlage (Cold Neutron Radiography and Tomography)
CTE	thermischer Ausdehnungskoeffizient (engl.: Coefficient of Thermal Expansion)
CYCLE-TEMPO	Programm zur stationären Berechnung von verfahrenstechnischen Anlagen
DC	Gleichstrom (engl.: Direct Current)
DKW	Dampf-Kraftwerk
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl.: Direct Methanol Fuel Cell)
DSC	Differenzthermoanalysator (engl.: Differential Scanning Calorimeter)
EB-PVD	electron beam physical vapour deposition
EC	Europäische Kommission (engl.: European Commission)
ED	Electronic Domain
EDX	Energiedisversive Röntgenspektroskopie

EEG	Erneuerbare Energien
EL	Extra Leicht
ENSA	Projekt Entwicklung Nebenaggregate SOFC APU
EWN	Elektrochemie / Niedertemperatur
EX	Explosions
EU	Europäische Union
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop
FH	Fachhochschule
FhG-ISI	Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung
FKM	Fluorkautschuk mit Vinyliden(di)fluorid als eines seiner Monomere
FMEA	Failure Mode Effect Analysis
FTICR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FTIS	Fuel Tank Inerting System
FuE	Forschung und Entwicklung
GD	Galvanic Domain
GDE	Gasdiffusionselektroden
GDL	Gasdiffusionsanlage
GenFC	Allgemeine Brennstoffzellen-Modellierungsumgebung (engl.: Generic Fuel Cell Modelling Environment)
GHSV	Gas Hour Space Velocity
GTL	Gas-To-Liquid
GuD	Gas und Dampf
HCN	Cyanwasserstoff
HGF	Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentrum
HiL	Hardware in the Loop
HT-PEFC	Hochtemperatur Polymerelktrolyt-Brennstoffzelle
HZB	Helmholtzzentrum Berlin
ICP-OES	Emissionsspektrometrie (engl.: Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectrometry)
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IEF-1	Institut für Energieforschung – Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren
IEF-2	Institut für Energieforschung – Werkstoffstruktur und Eigenschaften
IEF-3	Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen
IGSWEET-JÜL	Jülicher Verfahrensansatz zur Anwendung in CO ₂ -freien Kraftwerken
IQ-BZ	Initiative Qualifizierung Brennstoffzelle
IR	Infrarot
ISEA	Institut der Stromtrichtertechnik und Elektrische Antriebe der Rheinisch-Westfälischen Universität Aachen
ITM	Markenname für einen Stahl der Firma Plansee
JUGENE	Supercomputer - Juelicher Blue Gene
JuMOVE 2	Juelich Methanol Operated Vehicle
KWKG	Kraft-Wärmekopplungsgesetz
LA-ICP-MS	Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
LabView	Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench
LargeSOFC	EU-Projekt "Große SOFC-Systeme"

LHSV	Liquid Hour Space Velocity
LPPS-TF	Low-Pressure Plasma Spray Thin Film
LSFC	Lanthan-Strontium-Eisen-Cobalt Kathoden
LSM	Lanthan-Strontium-Manganoxid: $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$)
LZA	Luftzerlegungsanlage
MALDI-MS	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation Mass Spectrometry
MATLAB	Programmiersprache für technische Berechnungen
MCFC	Molton Carbonate Fuel Cell
MEA	Membrane Electrolyte Assembly
MEMBRAIN	HGF-Projekt zur Abtrennung von CO_2 mittels Membran
METPORE	BmWi-Projekt zur Abtrennung von CO_2 mittels Membran
MPL	Micro Porous Layer
MT	Magnetotomographie
NIP	Nationales Innovationsprogramm
NRC	National Research Council
NOW	Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie Berlin
ODE	ordinary differential equations
OXICOAL-AC	BMWi-Projekt zur Abtrennung von O_2 mittels Membranen
OXYMEM	BMWi-Projekt zur Abtrennung von O_2 mittels Membranen
PAFC	Phosphoric Acid fuel cell (Phosphorsäure BZ)
PCCS	Photonen-Kreuz-Korrelations-Spektroskopie
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PD	Privatdozent
PE	Polymerelektrolyt
PRO/II	Programm zur Berechnung von verfahrenstechnischen Anlagen und Kraftwerken
ProMiNat	Studierendenakademie Dortmund
PSCF	Praseodym-haltiger Perowskit
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVD	Physical Vapour deposition
QA	Quality Assurance
QSS	Qualitätssicherungssystem
RAG	Firmenname
Real-SOFC	EU-Projekt
REM	Rasterlektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RFID	Identifizierung mit Hilfe von elektromagnetischen Wellen (engl.: Radio Frequency Identification)
RS	reactive sputtering
RTP	schnelle thermische Bearbeitung (engl.: rapid thermal processing)
RuN-PEM	Röntgen- und neutronenbasierte Untersuchungsmethoden für PEM- Brennstoffzellen
RWTH	Rheinisch-Westfälische Universität Aachen
R&D	Research & Development
SCT	Segmentierte Zellentechnologie

Sigraflex	Expandierter Naturgraphit der Firma SGL
Simulink	Software zur Modellierung von Systemen
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SLEIPNER	norgewische Projekt
SLM	Selektive Laser Melting
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (engl.: Solid Oxide Fuel Cell)
SPS	Software-programmierter Steuerung
SRMS	ortsaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: Spatially Resolved Mass Spectrometry)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TERS	spritzverstärkte Raman-Spektroskopie
TG	Thermogravimetrische Analyse
TGA	Thermogravimetrie-Analysator
TPD	Temperatur-programmierten Desorption
TPO	Temperatur-programmierte Oxidation
TPR	Temperatur-programmierte Reduktion
UEG	Untere Explosionsgrenze
uF	utilisation rate
VBZ	Verfahrenstechnik Brennstoffzelle
WBzU	Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm e.V.
WHG	Wasserhaushaltsgesetz

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

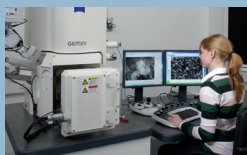
20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen**
von D. Klemp, B. Mittermaier (2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-546-3
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 223 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8

Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)

Das IEF-3 ist einer von 9 Institutsbereichen des Instituts für Energieforschung in der Forschungszentrum Jülich GmbH. Die Forschungsarbeiten des IEF-3 sollen bei gesellschaftlicher, ökologischer und ökonomischer Relevanz im internationalen Vergleich Spitzenergebnisse erbringen. Diese Qualität der Arbeit soll durch grundlegende Forschung in enger Koordination mit technischen Entwicklungsarbeiten in relevanten, wissenschaftlich-technischen Kompetenzfeldern erzielt werden. Hierbei kommt internationalen Kooperationen mit Partnern aus Forschung und Industrie besondere Bedeutung zu.

Bei der Umsetzung der Forschungsergebnisse in innovative Produkte, Verfahren und Prozesse will das IEF-3 durch Zusammenarbeit mit der Industrie einen Beitrag zur Überbrückung der Kluft zwischen Wissenschaft und Technik leisten. Angebote zur Aus- und Weiterbildung stehen im Fokus der Zusammenarbeit mit Universitäten, Fachhochschulen, Lehrwerkstätten und Ausbildungszentren.

Das IEF-3 ist mit etwa 100 Mitarbeitern auf die Grundthematik der Elektrochemie und Verfahrenstechnik für Brennstoffzellen ausgerichtet. Im Sinne eines integrierten Arbeitsansatzes werden die vier Schwerpunkttätigkeiten Direktmethanol-Brennstoffzellen, Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen, Festoxid-Brennstoffzellen und Brenngaserzeugungssysteme von systemanalytischen und theoretischen Betrachtungen, grundlegenden Modellierungen und Simulationen sowie experimentellen und theoretischen Systembewertungen begleitet. Die Erkenntnisse aus den genannten Bereichen fließen in die Auslegung funktionstüchtiger Systeme und deren Verifikation. Daneben wird der Entwicklung, dem Aufbau und der Anwendung spezieller Messmethoden zur Strukturanalyse von Membran-Elektroden-Einheiten zur Strömungssimulation und -visualisierung sowie zur Charakterisierung von Stacks besondere Aufmerksamkeit geschenkt.



Das dargestellte Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM) mit angeschlossener Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) dient als zentrales Gerät des physikochemischen Brennstoffzellenlabors zur Visualisierung von MEA-Strukturen im Nanometermaßstab.



Der dargestellte Bereich des Tanklagers zeigt einen 25 m³ Tank sowie zwei 2 m³ Tanks zur Lagerung und Bereitstellung von Kerosin sowie einer Vielzahl unterschiedlicher Kraftstoffe aus der Stofffamilie der Mitteldestillate.



Der dargestellte flexible Linecoater erlaubt als zentrale Prozesseinrichtung im Fertigungstechnikum die Durchführung unterschiedlicher Beschichtungs- und Weiterverarbeitungsschritte für die Fertigung von Elektroden auf Gasdiffusionsschichten, Transferfolien und Membranen.